



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Institut für Reaktorwerkstoffe

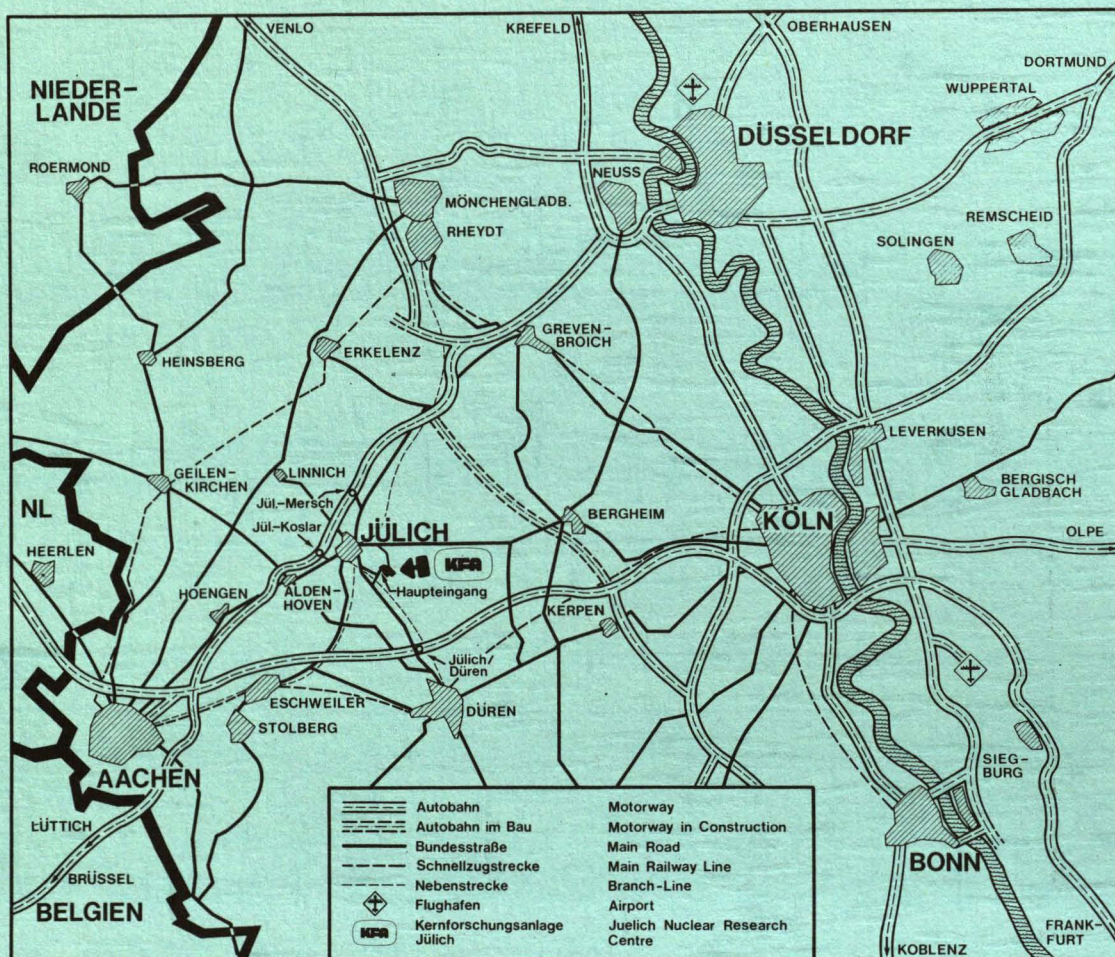
**Inhomogenitätsuntersuchungen an  
keramischen Reaktorwerkstoffen  
mit Hilfe der  
Laser-Lokal-Emissionsspektralanalyse**

von

R. Siechau, M. Mazurkiewicz, H. Nickel

Jül - 1834  
März 1983  
ISSN 0366-0885





Als Manuskript gedruckt

## Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1834

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül – 1834

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d



# **Inhomogenitätsuntersuchungen an keramischen Reaktorwerkstoffen mit Hilfe der Laser-Lokal-Emissionsspektralanalyse**

von

**R. Siechau\*, M. Mazurkiewicz, H. Nickel**

**\*D 82 (Diss. T.H. Aachen)**

INVESTIGATION OF INHOMOGENEITY IN CERAMIC  
REACTOR-MATERIALS USING LASER-LOCALIZED  
EMISSION SPECTROSCOPY

by

R. Siechau

M. Mazurkiewicz

H. Nickel

ABSTRACT

Using Laser-localized emission spectroscopy, a method has been developed for the determination of elemental inhomogeneity within the grains of three coarse-grained ceramic materials - the mullite-based Duritals M70 and E90 and the silica-based Masrock -. The method had to be optimized to allow an acceptable detection of the elements to be analyzed in spite of the small quantities of evaporated material. A Laser-produced crater of 100  $\mu\text{m}$  diameter and depth was found to be necessary to produce the required amount of evaporated material, 0,5 to 0,7  $\mu\text{g}$  depending on the material composition.

The results for Durital E90 showed that the large grains consisted of very pure mullite ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) and the fine grained regions contained small particles of mullite, corundum and binder, the impurities in the binder being concentrated at the grain boundaries. In Durital M70, the coarse and fine grained regions consisted principally of mullite, the impurities introduced during manufacture being evenly distributed in both regions. Analyses of the Masrock material showed a concentration of impurities in the fine grained regions with a very inhomogeneous distribution. The large grains consisted of nearly pure  $\text{SiO}_2$ .

The distribution of impurity elements on the fracture surfaces of ceramics tested showed that the fracture behaviour is mainly influenced by the physical properties of the materials and not by the chemical properties of the phases present in the materials, for example, the binding of the large grains to the matrix.

Analyses of the test pieces exposed for 1330 hours in test helium at  $950^\circ\text{C}$  showed that low melting point eutectics (for Durital E90  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , for Durital M70  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) can form. In the exposed specimens a depletion of MgO and CaO was found for Durital E90 and of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  for Durital M70, which may be attributed to the diffusion of these oxides to the surface, possibly along the grain boundaries in the fine grained regions. Exposed specimens of Masrock showed only for  $\text{B}_2\text{O}_3$  a significant concentration change. The depletion of this oxide in the bulk material as well as on the surface could not be completely explained.



INHOMOGENITÄTSUNTERSUCHUNGEN AN KERAMISCHEN  
REAKTORWERKSTOFFEN MIT HILFE DER LASER-LOKAL-  
EMISSIONSSPEKTRALANALYSE

von

R. Siechau\*

M. Mazurkiewicz

H. Nickel

KURZFASSUNG

An drei grobkeramischen Werkstoffen (Durital M70 und Durital E90 auf der Basis von Mullit, sowie Masrock auf der Basis von  $\text{SiO}_2$ ) wurde mit Hilfe der Laser-Lokal-Emissionsspektralanalyse ein Verfahren entwickelt, das die Erfassung von Elementinhomogenitäten im Kornbereich dieser Werkstoffe ermöglicht. Hierzu mußte das Verfahren dahingehend optimiert werden, daß trotz geringer verdampfter Probenmengen eine gute Nachweisbarkeit der zu analysierenden Elemente gegeben ist. Hieraus ergeben sich Lasereinschußkrater von etwa 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser und Tiefe, wobei je nach Werkstoff 0,5 bis 0,7  $\mu\text{g}$  Probenmaterial verdampft wird. Die Ergebnisse an Durital E90 liefern für den Grobkornbereich einen sehr reinen  $\text{A}_2\text{S}$ -Mullit ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) und für den Feinkornbereich eine Zusammensetzung aus wenigen kleinen Mulliten, Korund und Binder, wobei sich die Verunreinigungen des Binders in den Korngrenzen des Feinkornbereiches befinden. Durital M70 besteht sowohl im Grob- als auch im Feinkornbereich im wesentlichen aus Mullit, wobei die Verunreinigungen aufgrund des Herstellungsprozesses im Mullit enthalten sind und sich dementsprechend auf beide Kornbereiche gleichmäßig verteilen. Die Analysen des Werkstoffs Masrock ergeben eine Anreicherung der Verunreinigungen im Feinkornbereich mit stark inhomogener Verteilung. Die groben Körner hingegen bestehen aus nahezu verunreinigungsfreiem  $\text{SiO}_2$ . Die Verteilung der Verunreinigungselemente an den Bruchflächen dieser Werkstoffe zeigt, daß das Bruchverhalten im wesentlichen durch die physikalischen und nicht durch die chemischen Eigenschaften der in den Werkstoffen vorhandenen Phasen bestimmt wird (z.B. die Einbindung der groben Körner in die Matrix). Analysen an 1330 h in Testhelium ausgelagerten Proben lassen vermuten, daß sich bei einer Ofentemperatur von 950°C niedrig schmelzende Eutektika (für Durital E90  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  bzw. für Durital M70  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) mit großem Diffusionskoeffizienten bilden können. Ausgelagerte Durital E90-Proben und Durital M70-Proben weisen im Werkstoffinneren eine Verarmung an MgO und CaO, bzw. an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  auf, was auf eine Diffusion (vermutlich entlang der Korngrenzen im Feinkornbereich) dieser Oxide an die Oberfläche schließen läßt. Ausgelagerte Masrock-Proben weisen nur für  $\text{B}_2\text{O}_3$  eine signifikante Konzentrationsänderung auf. Die Abreicherung dieses Oxides sowohl im Werkstoffinneren, als auch an der Werkstoffoberfläche, konnte nicht gänzlich geklärt werden.







# Inhaltsverzeichnis

## Seite

1.	<u>EINLEITUNG</u>	1
1.1	Einsatz keramischer Werkstoffe im Hochtemperaturbereich	1
1.2	Problem und Aufgabenstellung	2
1.3	Literaturübersicht	4
2.	<u>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</u>	5
2.1	Grundlagen der Atom-Spektralanalyse	5
2.1.1	Physikalischer Teil	5
2.1.1.1	Bedingungen der Lichtemission	5
2.1.1.2	Einteilung der Spektren	7
2.1.1.3	Anregungsbedingungen	7
2.1.1.4	Intensität der Spektrallinien	8
2.1.2	Spektroskopischer Teil	10
2.1.2.1	Qualitative und quantitative Analyse	10
2.1.2.2	Fehlerdiskussion bei Analysen	11
2.1.2.3	Zusammenhang zwischen Schwärzung und Intensität	12
2.1.2.4	Bestimmung von $\alpha$ und $\gamma$	16
2.2	Laser	19
2.2.1	Entstehung der Laserstrahlung	19
2.2.2	Lasereinsatz in der Spektroskopie	23
2.2.3.1	Materialverdampfung durch den Laserstrahl	24
2.2.3.2	Entstehung des Plasmas und Anregung in der Hilfsfunkenstrecke	27
3.	<u>VERSUCHSAUFBAU UND GERÄTEBESCHREIBUNG</u>	30
3.1	Apparative Ausrüstung für die Erzeugung von Spektren	30
3.1.1	Der Laser-Mikro-Spektralanalysator LMA-1	30
3.1.1.1	Der Resonatorkopf	31
3.1.1.2	Die Hilfsfunkenstrecke	34
3.1.1.3	Der Energieversorgungsschrank	35
3.1.1.4	Die optischen Einrichtungen des LMA-1	35
3.1.1.5	Zusammenfassende Daten	36
3.2	Apparative Ausrüstung für die Analyse von Spektren	37
3.2.1	Unterschiedliche Spektrographen und Abbildungsbedingungen	37
3.2.2	Periphere Geräte	40



	Seite
4. <u>EINGESETZTE MATERIALIEN</u>	41
4.1     Untersuchte Werkstoffe	41
4.1.1   Zusammensetzung, Herstellung u. Eigenschaften der Werkstoffe	42
4.1.1.1 Masrock ( $\text{SiO}_2$ )	42
4.1.1.2 Siliziumcarbid ( $\text{SiC}$ )	44
4.1.1.3 Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	44
4.1.1.4 Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	45
4.1.1.5 Durital M70 und Durital E90	46
4.1.1.6 Feinkörnige Mullit-Werkstoffe	51
4.1.2   Anlieferungszustand der Werkstoffe und Probenvorbereitung	51
4.1.3   Auslagerung in HTR-Testhelium	52
4.2     Elektrodenmaterial der Hilfsfunkenstrecke	53
5. <u>EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND ERGEBNISSE</u>	53
5.1     Bedingungen für die Laserlokalanalyse im Kornbereich	53
5.2     Analyse feinkeramischer Werkstoffe	54
5.2.1   Materialverdampfung mit Hilfe des Laserstrahls	54
5.2.1.1 Kraterdimensionen	59
5.2.1.2 Verdampfte Probenmenge	64
5.2.2   Übergang zu grobkeramischen Werkstoffen	69
5.3     Optimierung der Versuchsbedingungen für grobkeramische Werkstoffe	69
5.3.1   Auswahl des Spektrographen und der Abbildungsbedingungen	70
5.3.2   Verdampfungsmechanismus, Kraterdimensionen und verdampfte Probenmengen grobkeramischer Werkstoffe	73
5.3.3   Theoretische Berechnung zur Materialverdampfung	82
5.3.4   Optimierung der elektrischen Parameter der Funkenstrecke	85
5.3.4.1 Auswahl von Analysen- und Bezugslinien	85
5.3.4.2 Funkenspannung und Entladungscharakteristik des Funkens	87
5.3.4.3 Bestimmung der Parameter der Hilfsfunkenstrecke	88
5.3.5   Optimierung der Parameter des Spektrographen und der peripheren Geräte	94
5.4     Einfluß der Elektroden der Hilfsfunkenstrecke	95
5.5     Zusammenstellung der optimierten Parameter	95
5.6     Eichkurven für die quantitative Analyse grobkeramischer Werkstoffe	96

5.7	Abschätzung des Methodenfehlers bei der Laser-Lokal-Analyse	101
5.8	Inhomogenitätsuntersuchungen an grobkeramischen Werkstoffen	102
5.8.1	Untersuchungen an polierten und unpolierten geschnittenen Proben	102
5.8.1.1	Inhomogenitätsanalyse an Durital E90	102
5.8.1.2	Inhomogenitätsanalyse an Durital M70	109
5.8.1.3	Inhomogenitätsanalyse an Masrock ( $\text{SiO}_2$ )	112
5.8.2	Untersuchungen an Bruchflächen grobkeramischer Werkstoffe	115
5.8.2.1	Bruchflächenanalyse an Durital E90	115
5.8.2.2	Bruchflächenanalyse an Durital M70	120
5.8.2.3	Bruchflächenanalyse an Masrock ( $\text{SiO}_2$ )	124
5.8.3	Untersuchungen an in HTR-Testhelium ausgelagerten keramischen Werkstoffen	126
5.8.3.1	In HTR-Testhelium ausgelagertes Durital E90	128
5.8.3.2	In HTR-Testhelium ausgelagertes Durital M70	133
5.8.3.3	In HTR-Testhelium ausgelagertes Masrock	136
5.8.3.4	In HTR-Testhelium ausgelagerte feinnullitische Keramiken	138
6.	<u>ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSBETRACHTUNG</u>	140
7.	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	144





## 1. EINLEITUNG

### 1.1 Einsatz keramischer Werkstoffe im Hochtemperaturbereich

In der Eisen- und Metallhüttenindustrie treten häufig Temperaturen im Bereich von 1000°C auf, die durch den Einsatz von geeigneten feuerfesten Steinen heute gut beherrscht werden können <sup>1-3</sup>). Die Entwicklung der Reaktor- und Raketentechnik verstärkte die Suche nach Werkstoffen, die nicht nur den thermischen Belastungen, sondern auch den oft extremen Anforderungen an mechanisches und chemisches Verhalten genügen <sup>4-5</sup>).

Die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe sollen speziell in thermisch hochbeanspruchten Komponenten außerhalb des Cores eines Nuklearen Wärme-erzeugungssystems (NWS) zur Wärmeisolierung lasttragender metallischer Elemente und als innere Auskleidung der primären und sekundären Heißgasleitungen verwendet werden. Bei allen Werkstoffen handelt es sich um markt-gängige Hochtemperaturwerkstoffe, die aufgrund ihrer guten thermomechanischen Eigenschaften für einen Einsatz im Hochtemperaturreaktor (HTR) in Betracht kommen und daraufhin HTR-spezifisch charakterisiert werden <sup>6-10</sup>).

Folgende kompakte keramische Werkstoffe wurden für die Untersuchungen ausgewählt:

- feinkeramische Werkstoffe wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- grobkeramische Werkstoffe auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (Mullit), sowie auf der Basis von  $\text{SiO}_2$  (Quarzgut).

Für die konstruktive Auslegung von Reaktorkomponenten müssen die Werkstoffkennwerte, sowie das Langzeitverhalten unter HTR-Bedingungen (Druck, Temperatur, Atmosphäre, Neutronenfluß) bekannt sein. Hierbei ist zu beachten, daß die Eigenschaften eines keramischen Bauteils nicht nur vom Gefügebau, sondern auch in starkem Maße vom Herstellungsverfahren abhängig sind <sup>11</sup>).

Trotz konstanter Herstellungsverfahren unterliegen die Werkstoffkennwerte einer weitaus größeren Streuung als die von Metallen. Schon äußerst geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung (z.B. An- oder Abreicherungen bestimmter Elemente im Werkstoff) können die Werkstoffkennwerte teilweise um 50 % variieren lassen. Hervorzuhebende Eigenschaften dieser Werkstoffe sind u.a. ein hoher Schmelzpunkt, sowie die Struktur- und Gefügestabilität in reduzierenden, bzw. oxidierenden Medien. Einige der untersuchten Werkstoffe werden auch in Bereichen außerhalb der Reaktortechnik diskutiert. So ist zum Beispiel der Einsatz von Hüftgelenken und Zahnprothesen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der medizinischen Technik schon verwirklicht.



In der Automobilindustrie werden Abgasturbinen bzw. Motoren oder Motorenteile aus SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (häufig dotiert mit geringen ZrO<sub>2</sub>-Mengen) erprobt.

## 1.2 Problem und Aufgabenstellung

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Struktur- und Gefügestabilität SiO<sub>2</sub>-haltiger Werkstoffe in HTR-Helium nicht gesichert ist, weil bei Werkstoffen auf der Basis von Mullit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • SiO<sub>2</sub>), bzw. Quarzglas (SiO<sub>2</sub>) charakteristische Gefügeänderungen auftreten können. Die Gefügeänderungen betreffen sowohl die Rekristallisation von amorphem SiO<sub>2</sub> durch die Bildung von Cristobalit (vgl. Kap. 4.1.1.1) als auch die Reduktion von SiO<sub>2</sub> zu SiO bzw. Si, sowie die Reduktion von Verunreinigungen wie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und TiO<sub>2</sub> <sup>12</sup>).

Die Rekristallisation o.g. Werkstoffe wird durch Verunreinigungen der Materialien, insbesondere durch Alkalien und Erdalkalien, sowie durch Al, Fe, Ti u.a. signifikant beeinflußt.

Außerdem besteht die Möglichkeit, daß Stellen erhöhter bzw. verminderter Elementkonzentration (Inhomogenitäten) Ausgangspunkte für Risse sind und später durch einen Bruch zum Versagen des Bauteils führen können.

Aus den dargelegten Nachteilen von Verunreinigungen in reaktorrelevanten Keramiken ergab sich die Themenstellung dieser Arbeit.

Mit Hilfe der Laser-Emissions-Spektralanalyse sollten die Keramiken auf Elementinhomogenitäten (Verteilung der Elemente im Werkstoff) untersucht werden; der zu analysierende Bereich sollte möglichst klein gewählt werden, um lokale und nicht integrale Werte für die Elementverteilung zu erhalten. Aus diesem Grunde sollte der zu analysierende Bereich, falls möglich, innerhalb eines Kornes liegen.

Mit Hilfe der Laser-Spektroskopie können im Gegensatz zu vielen anderen spektroskopischen Analysemethoden (Bogen, Funken) gezielt kleinste Probenoberflächenbereiche ohne weitere Probenvorbereitung analysiert werden <sup>13</sup>). Ein dem Lasergerät eigenes Mikroskop dient zur gezielten Lokalisierung des betreffenden Bereiches. Wie in Kap. 2.2.3.1 näher erläutert, ist die Größe und Form des durch Laserbeschuß entstandenen Kraters u.a. vom Werkstoff selbst (Dichte, Leitfähigkeit, Oberflächenbeschaffenheit) und von den elektrisch-optischen Parametern (Fokussierungslinse, Blitzlampenspannung, Funken-  
spannung etc.) der gesamten Laseranordnung abhängig <sup>14</sup>).

Im Einzelnen werden in dieser Arbeit folgende Punkte behandelt:

1. Untersuchung der Materialverdampfung durch den Laserstrahl an verschiedenen industriell hergestellten keramischen Werkstoffen
  - a) Kraterform, Kratertiefe, Kraterdurchmesser
  - b) verdampfte Probenmenge
2. Optimierung der Verdampfungs- und Anregungsbedingungen zur Erfassung von Elementverteilungen in keramischen Materialien; Erzielung günstiger Nachweisbedingungen bei geringer Materialverdampfung (Lokalanalyse) durch:
  - a) Optimierung der elektrischen Parameter des Lasers und der Hilfsfunkenstrecke
  - b) Optimierung der optischen Parameter des Lasers und der Versuchsanordnung
3. Möglichkeiten der Quantifizierung der Ergebnisse
  - a) Herstellung von geeigneten Eichproben
  - b) Aufstellung von Eichkurven
4. Verbesserung des Nachweisvermögens bzw. Verminderung der Kraterdimensionen mit anderen Analyseverfahren
5. Analyse der keramischen Werkstoffe auf eventuell vorhandene Elementinhomogenitäten im Bereich eines Kornes
  - a) Einsatz von polierten Proben
  - b) Einsatz von unpolierten geschnittenen Proben
  - c) Einsatz von in PNP-Helium ausgelagerten (1330 h) unpolierten Proben
  - d) Einsatz von gebrochenen Proben
6. Einfluß der eventuell vorhandenen Inhomogenitäten an Bruchflächen (Pkt. 5d) auf die Festigkeit keramischer Werkstoffe



### 1.3 Literaturübersicht

Obwohl der Einsatz des ersten Festkörper-Lasers (durch Maiman <sup>15)</sup> 1960) erst gut 20 Jahre alt ist, existiert eine außerordentlich umfangreiche Literatur über die Theorie des Lasers und Laseranwendungen in der Spektroskopie. In der Literatur kann man generell zwei unterschiedliche Verfahrensrichtungen erkennen; eine zielt auf die Herabsetzung der Nachweisgrenzen für Spurenelemente ab <sup>16-18)</sup>. Hierzu werden alle möglichen Parameter (Laser und Hilfsfunkenstrecke) so optimiert, daß bei einer maximal möglichen Verdampfungs- menge eine Nachweisbarkeit von geringsten Spuren gegeben ist. Um die Nachweisbarkeit weiterhin zu erhöhen, werden oftmals Verfahren angewendet wie: Anregung in verschiedenen Gasatmosphären, Anregung unter stark vermindertem Druck und Variation des Laserstrahl-Auftreffwinkels auf die Probe <sup>19-21)</sup>. Die andere Richtung zielt auf den praktischen Einsatz der Laser-Spektroskopie. Hier wird die Methode den gewünschten Bedingungen angepaßt. Zum Beispiel sollen in der Eisenhütten-Industrie bestimmte Inhomogenitäten (Einschlüsse, Lunker) an Stählen bestimmt werden, so daß der Verdampfungs- krater den Ausmaßen der Inhomogenitäten angepaßt werden muß <sup>22-26)</sup>. In der Praxis müssen demnach beide Richtungen miteinander verknüpft werden; die Nachweisempfindlichkeit muß für eine bestimmte Probenverdampfungs- menge optimiert werden. In der Literatur findet man besonders für Serienanalysen in der Metallurgie, Halbleitertechnik und Geochemie zahlreiche Arbeiten <sup>23-27)</sup>, die sich mit diesem Problem befassen.

Oftmals reichen für bestimmte Aussagen halbquantitative Analysen <sup>28-29)</sup>; für quantitative Analysen müssen speziell Eichkurven aufgenommen werden (vgl. Kap. 2.1.2.1). Moritz <sup>30)</sup>, Strasheim <sup>31)</sup> und Kaiser <sup>32)</sup> befassen sich intensiv mit dem Problem der Eichkurven, da Analysenproben und Eichproben unter identischen Bedingungen (Einfluß des Matrixeffektes vgl. Kap. 2.1.1.4) eingesetzt werden müssen.

Eine besondere Schwierigkeit ergibt sich bei der quantitativen Analyse von keramischen Materialien, da im Gegensatz zu metallischen Proben keine "Standards" existieren.

Wie diese kurze Übersicht zeigt, ist die Wahl und Optimierung eines Verfahrens immer abhängig von den gewünschten Untersuchungsmerkmalen, so daß aus der Literatur wohl Tendenzen, aber keine optimierten Verfahren übernommen werden können.

Sehr wenig Literatur existiert über die Laseranalyse an keramischen Werkstoffen; ein annähernder Vergleich mit Analysen an metallischen Werkstoffen ist kaum möglich, da sich diese Materialien in für die Laseranalyse wesentlichen Punkten unterscheiden (Dichte, Leitfähigkeit usw.).

Konopicky et al. <sup>33)</sup> haben an feuerfesten Steinen (u.a. Mulliten) Inhomogenitäten und Verschlackungsvorgänge im Bogen untersucht; in einem späteren Kapitel soll auf diese Arbeit näher eingegangen werden.

Abschließend sei die Arbeit von Peuser <sup>34)</sup> genannt, der Verunreinigungsanhäufungen in Korrosionslöchern von Hochtemperaturreaktor-Brennelementen untersucht hat. Dieses, im Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA-Jülich entwickelte Verfahren, wurde auf die wenige Millimeter großen Korrosionslöcher zugeschnitten.

In 23-25, 28, 29, 35-38) ist der Einsatz der Laser-Lokal-Emissionsspektalanalyse für die qualitative oder auch quantitative Bestimmung von Probeninhomogenitäten, Verunreinigungen und Einschlüssen in vorwiegend metallischen Festkörpern zu finden.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 Grundlagen der Atom-Spektralanalyse

#### 2.1.1 Physikalischer Teil

##### 2.1.1.1 Bedingungen der Lichtemission

Bei dem Quantensprung eines Elektrons von der Energiestufe mit der Gesamtenergie " $E_1$ " auf die Energiestufe mit der Gesamtenergie " $E_2$ " werden Strahlungsquanten absorbiert oder emittiert, für deren Frequenz " $\nu$ " die Beziehung gilt:

$$h \cdot \nu = E_2 - E_1 \quad (1)$$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum ( $6,624 \cdot 10^{-34}$  Js)

$\nu$  = Frequenz der Strahlung



Mit Hilfe der Beziehung:

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (2)$$

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

$\lambda$  = Wellenlänge

kann Gl. (1) auch in folgender Form geschrieben werden:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_2 - E_1} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{h \cdot c} = \mu \quad (4)$$

wobei " $\mu$ " als Wellenzahl bezeichnet wird.

In einem System von Atomen mit mehreren erlaubten Energiezuständen der zugehörigen Elektronen sind im Normalzustand immer die unteren Energieniveaus stärker besetzt als die höher liegenden. Die Verteilung der Elektronen auf die Energiezustände ist abhängig von der Temperatur; beim absoluten Nullpunkt sind nur die untersten, bei unendlich hohen Temperaturen sind alle Energieniveaus gleichmäßig besetzt <sup>40</sup>). Gl. (3) zeigt, daß prinzipiell ein Elektron von einer Bahn hoher Energie in eine Bahn niedriger Energie übergehen kann - Strahlungsemission - und umgekehrt, von einer Bahn niedriger Energie in eine Bahn höherer Energie gehoben werden kann - Strahlungsabsorption -.

Im Strahlungsgleichgewicht sind die Prozesse der Absorption und Emission gleich wahrscheinlich. Da aber im Normalfall die oberen Energiezustände geringer besetzt sind als die unteren, ist der Prozeß der Absorption häufiger anzutreffen als der der Emission <sup>41</sup>).

Gemäß der Zielsetzung dieser Arbeit sollen im folgenden nur noch die Prozesse der Emission betrachtet werden. Weiterhin erkennt man aus Gl. (3), daß die Wellenlänge " $\lambda$ " eindeutig einem Element zuzuordnen ist, da die Energiedifferenzen zwischen den Energieniveaus spezifisch sind, und der Ausdruck  $(h \cdot c)$  konstant ist. Nach spektraler Zerlegung der Strahlung können die für jedes Element charakteristischen Spektrallinien eindeutig bestimmt werden <sup>42</sup>).

### 2.1.1.2 Einteilung der Spektren

Die Spektren werden ihrem Wesen nach sowohl bei der Absorption als auch bei der Emission in drei Gruppen geteilt. Die Entstehungszentren für Linienspektren entstehen durch Emission oder Absorption von Molekülen (Überlagerung von Elektronenübergängen, Änderung des Rotations- und Schwingungszustandes). Die kontinuierlichen Spektren sind im Gegensatz zu den o.g. Spektren durch eine stetige Verteilung der Strahlung über die Wellenlänge gekennzeichnet <sup>43)</sup>.

Für die spätere Auswertung der Spektren haben allerdings nur die Linienspektren praktische Bedeutung. Innerhalb der Linienspektren wird noch zwischen den Atom- und Ionenlinien bzw. unter den Bezeichnungen: Spektrum des neutralen, einfach-, zweifach- usw. ionisierten Atoms unterschieden.

### 2.1.1.3 Anregungsbedingungen

Um ein Emissionsspektrum zu erhalten, benötigt man einen gewissen Energiebeitrag, der ein Atom in einen energetisch höheren Zustand befördert. Nach einer gewissen Zeit ( $\sim 10^{-8}$  s) geht das angeregte Atom unter Aussendung eines Lichtquants in einen niedrigeren Energiezustand über. Diese Anregung von Gasen oder verdampften Materialien kann durch Temperaturerhöhung, Bestrahlung, oder durch Elektronen- bzw. Ionenstöße erfolgen; in allen Fällen handelt es sich um Energiezufuhr, die im allgemeinen während eines elektrischen Entladungsprozesses erfolgt. Da Entladungsprozesse in einem neutralen Gas nicht möglich sind, müssen Ladungsträger geschaffen werden. Ein Gas, in dem Ladungsträger durch Ionisation geschaffen werden, wird als Plasma bezeichnet; zwischen den Teilchen des Plasmas - neutrale Atome, positive Ionen und freie Elektronen - treten Wechselwirkungen auf <sup>44)</sup> (vgl. Kap. 2.2.3.2).

Ist die Energie eines Elektrons geringer als der für die Anregung geforderte Energiequant ( $h \cdot \nu$ ), so kommt es nur zu einem elastischen Stoß ohne wechselseitige Beeinflussung. Ist die Elektronenenergie für eine Anregung genügend groß, kommt es zu einem unelastischen Stoß, wobei Energie an den Stoßpartner abgegeben wird. Die Wahrscheinlichkeit dieser Prozesse wird in starkem Maße von der Elektronengeschwindigkeit und somit auch von der Temperatur bestimmt <sup>39), 45)</sup>.

Die zu einem Anregungsprozeß führenden unelastischen Stöße unterteilt man in Stöße I. Art und Stöße II. Art, bei denen kinetische Energie in Anregungs- oder Ionisationsenergie umgewandelt wird, bzw. der umgekehrte Prozeß stattfindet.

#### 2.1.1.4 Intensität der Spektrallinien

Die Intensität einer Spektrallinie ist proportional dem Quadrat der Amplitude der ihr zugehörigen Strahlung <sup>40)</sup>. Sie hängt damit von zwei Faktoren ab, einmal von der Anzahl der Atome, die sich im Ausgangsenergieniveau der betreffenden Linie befinden - abhängig von den Anregungsbedingungen - und andererseits von der Übergangswahrscheinlichkeit je Zeiteinheit für einen spontanen Übergang von einem Zustand m nach l, multipliziert mit der Energie des einzelnen Strahlungsquantens ( $h \cdot \nu$ ). Der Emissionskoeffizient " $i_L$ " einer Linie ergibt sich dann unter Vernachlässigung der Selbstabsorption zu:

$$i_L = \frac{1}{4\pi} A_{lm} \cdot n_m \cdot (h \cdot \nu) \quad (5a)$$

Ist  $l$  ( $\text{cm}^3$ ) das Plasmavolumen, so erhält man aus Gl. (5a) die Intensität " $I_L$ " einer Spektrallinie <sup>46)</sup>:

$$I_L = \frac{1}{4\pi} A_{lm} \cdot n_m \cdot (h \cdot \nu) \quad (5b)$$

$A_{lm}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) = Wahrscheinlichkeit des spontanen Elektronenüberganges  
vom Zustand m nach l in einer Zeiteinheit

$n_m$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) = Zahl der Atome im angeregten Zustand m pro Volumeneinheit

$h \cdot \nu$  (erg) = Energie des entstehenden Lichtquants

Die auf einem Film bzw. einer Fotoplatte wirksam werdende Intensität ist letztendlich in starkem Maße vom gesamten apparativen Aufbau abhängig und demnach nicht mit der Intensität aus Gl. (5b) gleichzusetzen <sup>14)</sup>.

Eine Schwierigkeit besteht in der Bestimmung der Teilchen im angeregten Zustand. Unter der Annahme eines thermischen Gleichgewichts (Boltzmann-Gleichgewicht) im Plasma läßt sich die Teilchenzahl relativ einfach bestimmen, da sich in diesem Fall die Energie nach den Gesetzen der Statistik auf die einzelnen Energiezustände der Atome (Ionen) verteilt. Würde ein Zustand echten thermischen Gleichgewichtes erreicht, müßten die Elektronen-

temperatur, Ionisationstemperatur, Plasmatemperatur und die Anregungstemperatur einen identischen Wert annehmen. Bei den wichtigsten Strahlungsquellen sind diese Voraussetzungen i.a. mit gewisser Näherung erfüllt.

Unter der Voraussetzung eines thermischen Gleichgewichtes ergibt sich nach Boltzman die Zahl der Teilchen (pro  $\text{cm}^3$ ) des Ionisierungsgrades "r" im Zustand "m" zu 14):

$$n_m^{(r)} = n_o^{(r)} \cdot \frac{g_m^{(r)}}{g_o^{(r)}} \cdot \exp \left( - \frac{E_m^{(r)}}{K T} \right) \quad (6)$$

$n_m$  = Teilchenzahl im Zustand m

$n_o$  = Teilchenzahl im Grundzustand 0.

$E_m$  = Anregungsenergie

$T$  = absolute Temperatur

$K$  = Boltzmann-Konstante ( $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Ws/K)

$g_m^{(r)}, g_o^{(r)}$  = Statistischen Gewichte des Atoms oder Ions im angeregten Zustand m und im Grundzustand 0.

Setzt man nun Gl. (6) in Gl. (7) ein, so erhält man für die Intensität der jeweiligen Spektrallinien des Atoms oder Ions folgenden Ausdruck:

$$I_L^{(r)} = \frac{1}{4 \pi} \cdot n_o^{(r)} \cdot A_{om} \frac{g_m^{(r)}}{g_o^{(r)}} h \nu \cdot \exp \left( - \frac{E_m^{(r)}}{K T} \right) \quad (7)$$

Ersetzt man die Teilchenkonzentration  $n_o^{(r)}$  im Grundzustand durch die Gesamtzahl aller Atome oder Ionen  $n^{(r)}$ , so erhält man:

$$I_L^{(r)} = \frac{1}{4 \pi} \cdot n^{(r)} \cdot A_{lm} \frac{g_m^{(r)}}{Z} h \nu \cdot \exp \left( - \frac{E_m^{(r)}}{K T} \right) \quad (8)$$

wobei  $Z$  die Zustandssumme aller möglichen Energieniveaus darstellt:

$$Z = \sum g \cdot \exp \left( - \frac{E}{K T} \right) \quad (9)$$

Die Proportionalität zwischen der Intensität " $I_L$ " einer Linie und der Teilchendichte " $n$ " des entsprechenden Elementes im Plasma erscheint als wesentliches Merkmal der Gl. (8).



Bis jetzt wurden alle Aussagen auf der Grundlage eines thermischen Gleichgewichtes aufgebaut; prinzipiell sind Abweichungen von diesem Gleichgewicht durch Verringerung bzw. Erhöhung der Wechselwirkungen der Teilchen untereinander denkbar und treten in der Spektralanalyse durchaus in Erscheinung. Daher müssen die durch Störung des thermischen Gleichgewichtes hervorgerufenen Effekte wie Selbstabsorption, Linienverbreiterung, Selbstumkehr und der Matrixeffekt bei einer quantitativen Analyse berücksichtigt werden. Für eine explizite Beschreibung dieser Effekte sei auf die Literatur <sup>14)</sup> verwiesen.

## 2.1.2 Spektroskopischer Teil

### 2.1.2.1 Qualitative und quantitative Analyse

Für eine qualitative Analyse reicht die Kenntnis der Wellenlängen des zu analysierenden Elementes; für eine quantitative Analyse muß ein Zusammenhang zwischen der Intensität der Spektrallinien und der Konzentration in der Probe gefunden werden. Nach Gl. (8) müßte die Elementkonzentration in der Probe durch die Teilchendichte im Plasma beschrieben werden; ein solcher Zusammenhang ist für eine explizite Berechnung der Konzentration nicht angebar. Aus diesem Grunde ist eine quantitative Analyse nur möglich, indem man unbekannte Spektren mit bekannten - bei denen der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration bekannt ist - Spektren vergleicht. Das Aufstellen von Eichkurven ist deshalb für alle quantitativen spektroskopischen Analyseverfahren zwingend notwendig.

I.a. besteht ein empirischer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Intensität, der durch eine einfache Potenzfunktion beschrieben werden kann.

$$\frac{I(L)}{I_B(L)} = P \cdot \left( \frac{C}{C_B} \right)^q \quad (10)$$

$I(L)$  = Linienintensität einer Analysenlinie

$I_B(L)$  = Linienintensität einer Bezugslinie

$C$  = Konzentration des Analyseelementes in der Probe

$C_B$  = Konzentration des Bezugselementes in der Probe

$P$  = wird durch die Gesamtzusammensetzung (Matrixeffekt) der Probe und über die Anregungsbedingungen beeinflusst

$q$  = berücksichtigt im wesentlichen den Prozeß der Selbstabsorption und nimmt bei geringer Selbstabsorption etwa den Wert "1" an.

Für eine mit Hilfe von Eichkurven durchgeführte quantitative Analyse ist es besonders wichtig, daß die Intensitäten der zu analysierenden Linien unter genau definierten Bedingungen entstanden sind, die denen der Eichproben identisch sind. Dazu zählen:

- Anregungsbedingungen
- kompletter apparativer Aufbau
- Belichtungszeit und Abbildungsart
- photographische Auswertung
- Bezugselement
- Eichproben und Analyseproben sollten etwa den gleichen chemischen und physikalischen Aufbau vorweisen.

#### 2.1.2.2 Fehlerdiskussion bei Analysen

Da das quantitative Analysenverfahren Ergebnisse durch einen Vergleich mit anderen Ergebnissen liefert, steigt natürlich die Zahl der Fehlerquellen und somit der Fehler der gesamten Analyse. Prinzipiell treten bei der Erstellung der Eichkurven die gleichen Fehlerquellen auf wie bei der eigentlichen quantitativen Analyse einer unbekannten Probe. Als Fehler, die in systematische und zufällige geteilt werden, können alle Abweichungen von den in den letzten beiden Kapiteln aufgestellten Postulaten angesehen werden <sup>47)</sup>. In Tab. 1 ist ein Abriß der verschiedenen Fehlerarten dargestellt.

Systematische Fehler	Zufällige Fehler
Eichung nicht einwandfrei Matrixeffekt Unterschiedliche Beschaffenheit der Eich- und Analysenproben Änderung der Anregungsbedingungen Linienkoinzidenzen	Gerätespannung schwankt Unzulänglichkeit des Beobachters Fertigungstechnische Aspekte der Geräte Qualität des Photomaterials

Tab. 1: Übersicht der Fehlerquellen einer quantitativen Analyse

Durch geeignete Wahl der Parameter sollen die systematischen Fehler vollständig ausgeschlossen werden. I.a. treten in einer Meßreihe beide Fehlerarten zusammen auf; ist der systematische Fehler klein, so wird der Gesamtfehler durch den zufälligen Fehler beschrieben, der durch eine statistische Auswertung einer genügend großen Anzahl von Meßwerten verringert werden kann. Den wahrscheinlich wahren Wert einer Meßreihe erhält man, indem man das arithmetische Mittel aller Meßwerte bildet. Die mit Hilfe des Mittelwertes berechnete Standardabweichung ist dann ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Meßwerte, bzw. ein Maß für die Streuung der Werte um den entsprechenden Mittelwert <sup>48)</sup>. Mit Hilfe vom Mittelwert ( $\bar{x}$ ) und der Standardabweichung ( $s$ ) können Bandbreiten angegeben werden, in denen die Meßwerte mit einer ganz bestimmten Sicherheit bzw. Wahrscheinlichkeit zu erwarten sind.

Der Gesamtfehler einer quantitativen Analyse läßt sich dann unter Vernachlässigung des systematischen Fehlers formelmäßig durch eine Summe zufälliger Fehler beschreiben <sup>48)</sup>.

$$F_G^2 = F_A^2 + F_E^2 + F_R^2 + F_M^2 + F_S^2 \quad (11)$$

wobei  $F_G$  der Gesamtfehler,  $F_A$  der Anregungsfehler,  $F_E$  der Gesamtfehler der Eichung,  $F_R$  der Registrierfehler durch den apparativen Aufbau und das Photomaterial,  $F_M$  der Meßfehler bei der Schwärzung und  $F_S$  der Betrag an sonstigen Fehlern ist. Der Anregungsfehler kann z.B. bei einer Laseranregung 20 %-30 % betragen; die anderen Fehler erhöhen den Gesamtfehler noch um etwa 10 %. Eine intensive Fehlerdiskussion ist in der Literatur <sup>50-52)</sup> zu finden.

#### 2.1.2.3 Zusammenhang zwischen Schwärzung und Intensität

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf die photographische Registrierung von Spektren mit Hilfe von Photoplatten. Fällt Licht auf eine unbelichtete Photoplatte, so schwärzt sich die Platte an den entsprechenden Stellen, wobei der Grad der Schwärzung in erster Näherung von der einfallenden Lichtmenge abhängig ist. Die Lichtmenge kann als das Integral der Lichtintensität über der Zeit angesehen werden. Die Lichtmenge einer kurzzeitigen intensiven Bestrahlung ruft allerdings eine höhere Plattenschwärzung hervor, als die gleiche Lichtmenge einer längeren weniger intensiven Bestrah-

lung. Werden später die Schwärzungen in Intensitäten umgerechnet, so muß man diesen Effekt vermeiden, indem man die Belichtungszeit konstant hält. Weiterhin ist die Schwärzung einer Photoplatte in starkem Maße von der Emulsion der Platte abhängig. Dieser Zusammenhang zwischen Schwärzung und Photoplattemulsion wird durch die Transmission, bzw. Durchlässigkeit der Photoplatte beschrieben.

$$S = \log \frac{1}{D} = - \log D \quad (12)$$

$D$  = Durchlässigkeit  $0 < D < 1$

$S$  = Schwärzung

Unter obiger Voraussetzung konstanter Belichtungszeiten erhält man eine Beziehung zwischen der Schwärzung " $S$ " und der Intensität " $I$ " (bzw.  $\log I$ ), die in Abb. 1 dargestellt ist.

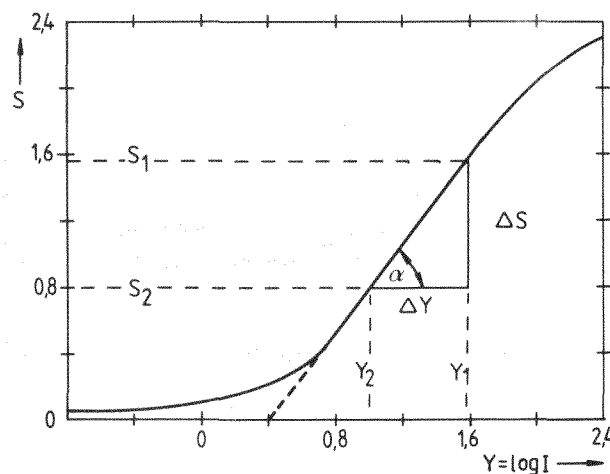


Abb. 1: Schwärzungskurve (aus <sup>14)</sup>)

Aus Gl. (12) ergibt sich, daß die Schwärzungskurve immer nur für einen ganz bestimmten Photoplattentyp Gültigkeit besitzen kann. Dieser Sachverhalt wird durch den Tangens des Neigungswinkels " $\alpha$ ", der sog. Gradation der photographischen Emulsion ( $\text{tg } \alpha = \gamma$ ) ausgedrückt. Außerdem ist " $\gamma$ " abhängig von den Entwicklungsbedingungen der Platte (Zeit und Temperatur), sowie von der Wellenlänge <sup>53</sup>). " $\gamma$ ", und somit der Zusammenhang zwischen der Schwärzung und Intensität ist im wesentlichen eine Funktion der Wellenlänge und des gesamten Photomaterials. Aus Abb. 1 ist weiterhin zu erkennen, daß der lineare Zusammenhang zwischen der Schwärzung und dem Logarithmus der Intensität nur für den Schwärzungsbereich  $0,5 < S < 2$  besteht. Dieser Teil der Kurve kann durch eine Gleichung der Form

$$S = \gamma \cdot \log (I) \quad (13)$$



charakterisiert werden. Im oberen Teil der Kurve ergeben sich durch geringe Schwärzungsänderungen starke Intensitätsschwankungen, die zu großen Fehlern führen. Schwärzungswerte größer "2" sollten daher nicht quantitativ ausgewertet werden. Für bestimmte Analysen wird allerdings der untere gekrümmte Teil der Kurve benötigt. Da eine mathematische Beschreibung dieses Kurvenstückes sehr kompliziert ist, wird dieser Teil durch eine mathematische Transformation - Schwärzungstransformation - gestreckt. Tab. 2 gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten Schwärzungstransformationen. Da die Schwärzungstransformationen ebenfalls wellenlängenabhängig sind, erweist sich die P-Transformation nach Seidel <sup>54)</sup> für den relevanten Arbeitsbereich zwischen 240...350 nm als geeignet. Die P-Transformation ist eine Kombination der S- und W-Transformation und repräsentiert die Schwärzungswerte im unteren Bereich der Schwärzungskurve.

Transformation	Transformationsgleichung	Wellenlängenbereich
Schwärzung	$S = -\log D$	240 nm
W-Transfor.	$W = \log ((1/D) - 1)$	330 nm
P-Transfor.	$P = 1/2 (W + S)$	240 ... 350 nm

Tab. 2: Transformationsgleichungen und Wellenlängenbereiche verschiedener Transformationsgleichungen

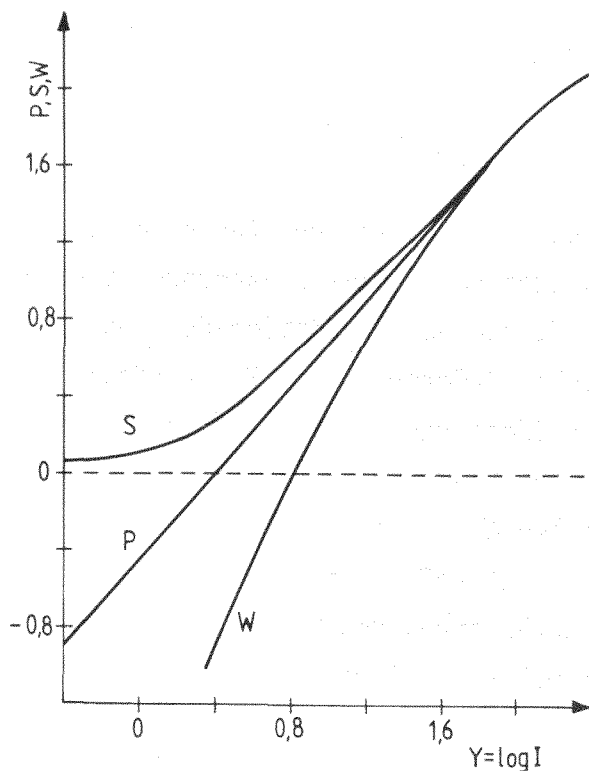


Abb. 2: Schwärzungstransformationen "W" und "P" für den UV-Bereich

Trägt man diese Transformationsgleichung zusätzlich in Abb. 1 ein, so ergibt sich folgendes Bild (vgl. Abb. 2).

Die P-Transformation liefert nach Tab. 2 eine allgemeine Gleichung der Form:

$$P = 1/2 (S + \log (10^S - 1)) \quad (14)$$

Da für jede Wellenlänge und Emulsion theoretisch eine ideale Transformation gefunden werden kann, wird in Gl. (14) eine Transformationskonstante eingeführt, die von der Wellenlänge und Emulsion abhängig ist. Eine ausreichende erste Näherung der Transformation lautet dann:

$$P = (1 - \kappa) S + \kappa \log (10^S - 1) \quad (15)$$

$\kappa = \text{Transformationskonstante}$

(In <sup>54</sup>) sind weitere Näherungsrechnungen der P-Transformation zu finden).

Im Gegensatz zu Gl. (12) können die Schwärzungswerte der P-Transformation negativ werden. Eine Analyse der Gl. (15) ergibt, daß für  $\kappa$ -Werte größer als "1" und für Durchlässigkeitswerte "D" größer "0,5" (bzw. S-Werte  $< 0,3$  vgl. Abb. 1) die P-Werte negativ werden.

Ersetzt man in Gl. (13) aufgrund der Transformation "S" durch "P", so ergibt sich:

$$P = \gamma \cdot \log (I) \quad (16)$$

mit Gl. (15) erhält man:

$$\gamma = 10^{\frac{[1-\kappa]S + \kappa \cdot \log[10^S - 1]}{\gamma}} \quad (17)$$

und mit  $Y = \log I$  ergibt sich:

$$\gamma = \frac{[1-\kappa]S + \kappa \cdot \log[10^S - 1]}{\gamma} \quad (18)$$

Y ist damit der logarithmierte Intensitätswert einer Linie bestimmter Wellenlänge, der sich aus entsprechenden  $\kappa, \gamma$ -Werten und der Schwärzung ermitteln läßt. Die Schwärzungswerte lassen sich mit einer entsprechenden Skala direkt am Photometer ablesen.

Gelangen Linien, bei denen ein nicht vernachlässigbarer Untergrund besteht, zur Auswertung, berechnet man nach Gl. (17) die Gesamtintensität und Untergrundintensität. Durch Subtraktion dieser Intensitätswerte erhält man die Intensität der reinen Linie 55).

#### 2.1.2.4 Bestimmung von $\kappa$ und $\gamma$ :

Um den  $\kappa$ -Wert zu bestimmen, benötigt man auf einer Photoplatte zwei Aufnahmen eines unveränderlichen Intensitätsverhältnisses mit zwei verschiedenen starken Belichtungen. Der Wert des Intensitätsverhältnisses braucht nicht bekannt zu sein, er darf sich nur bei den beiden Aufnahmen nicht verändern; mit Hilfe eines 2-Stufen-Filters wird diese Forderung erfüllt. Statt zwei verschieden starker Belichtungen wurden zwei nahe beieinander liegende Linien unterschiedlicher Intensitäten benutzt. Mit Hilfe eines 2-Stufen-Filters (100 % und 50 % Transmission) kann der  $\kappa$ -Wert aus einer einzigen Aufnahme bestimmt werden 54, 56).

Die P-Transformation zeichnet sich dadurch aus, daß der  $\Delta P$ -Wert für ein festes Intensitätsverhältnis unabhängig von der Höhe der Schwärzung stets derselbe ist. Für die  $\Delta P$ -Werte zweier benachbarter Linien folgt aus Gl. (15):

$$\Delta^a P = (1 - \kappa) \cdot \Delta^a S + \kappa \cdot \Delta^a W \quad (19a)$$

$$\Delta^b P = (1 - \kappa) \cdot \Delta^b S + \kappa \cdot \Delta^b W \quad (19b)$$

und mit  $\Delta^a P = \Delta^b P$  ergibt sich:

$$\kappa = \frac{(\Delta^a S - \Delta^b S)}{(\Delta^a S - \Delta^b S) - (\Delta^a W - \Delta^b W)} \quad (20)$$

$\Delta^a S$  ist dabei die Schwärzungsdifferenz der stark geschwärzten Linie bei 100 % und 50 % Transmission;  $\Delta^b S$  entsprechend die Differenz der schwach geschwärzten Linien.

Um einen möglichst reproduzierbaren Wert zu erhalten, wurde " $\kappa$ " aus zwanzig Einzelwerten, die von zwei Spektralplatten gleicher Qualität stammten, ermittelt. Die  $\kappa$ -Werte wurden in dem Wellenlängenbereich 230 nm

bis 400 nm der jeweiligen Wellenlänge zugeordnet - etwa alle 4 nm ein Meßpunkt -. Die Wertepaare " $\kappa / \lambda$ " wurden einem Rechner zugeführt, der das Polynom der "besten" Kurve für die Funktion  $\kappa = f(\lambda)$  berechnet. Danach ergibt sich " $\kappa$ " zu:

$$\kappa = 0.425 + (0.9642 \cdot 10^{-5}) \cdot [ |2930 - \lambda| ]^{1.75} \quad (21)$$

Das zugehörige Plotbild der Funktion zeigt Abb. 3a. Außerhalb des Intervalls 230 bis 400 nm wurden die Werte von Schäps und Heinrich <sup>34)</sup> benutzt; für die durchgeführten Analysen ist jedoch der Bereich zwischen 240 und 390 nm ausreichend.

Die Steilheit der Schwärzungskurve  $\gamma$  ermittelt man analog zu Gl. (13), indem man die Differenz  $\Delta p$  (vgl. Gl. (19)) mißt, die zu einem bekannten  $\Delta Y_m$  gehört und dann

$$\gamma = \frac{\Delta P}{\Delta Y_m} \quad (22)$$

bildet.

Ein bekanntes Intensitätsverhältnis ist die Filterkonstante eines 2-Stufen-Filters, die als der Quotient der Intensitäten " $I_b$ " und " $I_a$ ", die durch die zwei Filterstufen gelangen, definiert ist.

Der negative Logarithmus der Filterkonstante wird nach Kaiser <sup>54)</sup> mit " $\Delta Y_m$ " bezeichnet und kann direkt in Gl. (22) eingesetzt werden.

Bei einem 2-Stufen-Filter mit 50 % und 100 % Transmission ist die Filterkonstante  $q = 0,5$  bzw.  $Y_m = -\log 0,5$ .

Aus Gl. (22) folgt dann mit entsprechendem  $\Delta P$  für " $\gamma$ ":

$$\gamma = \frac{1}{\log 2} [ \Delta s - \kappa (\Delta s - \Delta w) ] \quad (23)$$

Mit Hilfe der gleichen Prozedur wie für die  $\kappa$ -Berechnung wurde eine Funktion  $\gamma = f(\lambda)$  berechnet.

$$\gamma = 1.161 + (0.5243 \cdot 10^{-6}) \cdot [ |2957 - \lambda| ]^{2.31} \quad (24)$$



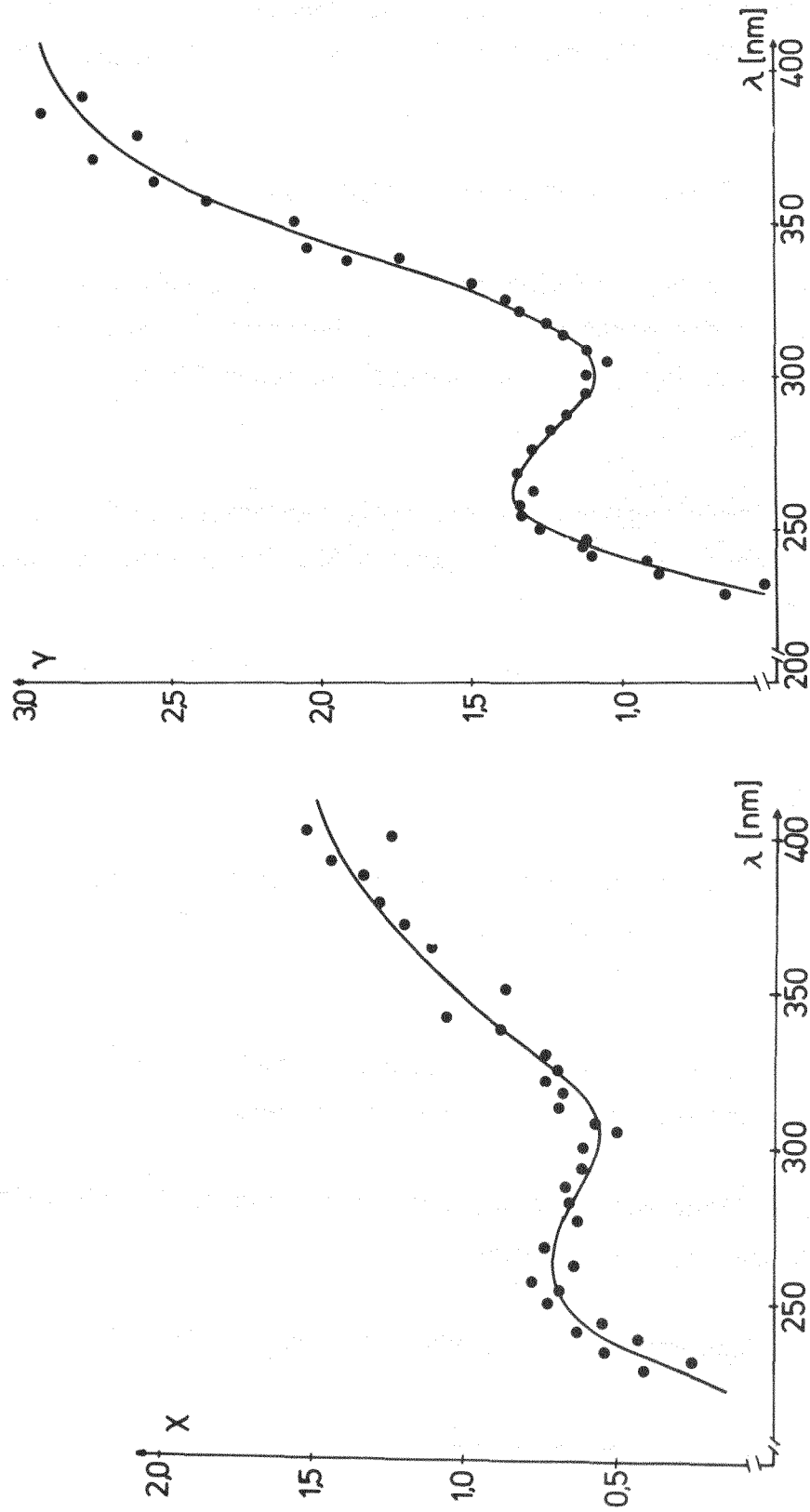


Abb. 3 a,b: Verlauf von  $x$  und  $\gamma$  bei der P-Transformation für Kodak-Photoplatten SA 1 in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Entwicklungsbedingungen: Schaukelbad; Entwickler Kodak D 19, Temperatur 20°C, Entwicklungsdauer: 4 Minuten)

Abb. 3 b zeigt die Abhängigkeit der Gradation " $\gamma$ " von der Wellenlänge " $\lambda$ ". Die Gleichungen (21) und (24) wurden in einer Rechenanlage gespeichert und standen für die Intensitätsberechnung nach Gl. (18) für die entsprechende Wellenlänge direkt zur Verfügung.

Ein Vergleich mit früher berechneten Werten zeigt nur eine geringe Abweichung der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Werte, so daß man auf eine gute Qualität der Spektralplatten mit konstanter Emulsion schließen kann.

## 2.2 Laser

### 2.2.1 Entstehung der Laserstrahlung

Wie schon in Kap. 2.1.1.1 erläutert, kann Materie mit elektromagnetischer Strahlung auf dreierlei Weise in Wechselwirkung treten. Bei der Strahlungsabsorption wird ein Elektron durch Photonenabsorption von einem unteren Energiezustand in einen höheren gehoben. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses ist proportional zur Anzahl der vorhandenen Elektronen <sup>57)</sup>.

Bei der spontanen Emission verläßt ein Elektron einen höheren Energiezustand und kehrt unter Aussendung eines Photons zu einem niedrigeren Energieniveau zurück.

In bezug auf die Laserstrahlung stellt die spontane Emission das Rauschen des Lasers dar und ist unabhängig von der Energiedichte des Strahlungsfeldes.

Die dritte Art der Wechselwirkung ist die erzwungene oder induzierte Emission. Ein Photon bestimmter Energie tritt mit einem Elektron in einem höheren Energiezustand in Wechselwirkung, bevor die spontane Emission erfolgt. Das Elektron gibt dabei ein Photon gleicher Art ab und fällt in einen unteren Zustand. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß ist proportional zur Zahl der Elektronen im höheren Zustand und zur Zahl der Photonen, die nach dem Prozeß vorhanden sind.

Dieser Prozeß ist für die Wirkungsweise eines Lasers von maßgeblicher Bedeutung und gibt ihm seinen Namen. Das Akronym LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) bedeutet Lichtverstärkung durch induzierte Strahlungsabgabe. Im allgemeinen tritt der Prozeß der induzierten Emission ohne Energiezufuhr gar nicht auf, da im Normalzustand hauptsächlich die unteren Energieniveaus besetzt sind <sup>58)</sup>.

Folgende Ausführungen beziehen sich auf Festkörperlaser, da diese für Zwecke der optischen Spektralanalyse relevant sind. Damit im abgeschlossenen System eines Festkörperresonators eine selektive Entdämpfung durch induzierte Emissionsprozesse herbeigeführt wird, müssen folgende Voraussetzungen gegeben sein <sup>59)</sup>:

- Die Resonatorsubstanz, als wesentlicher Bestandteil des Festkörperlasers, muß mindestens drei diskrete Energieniveaus mit erlaubten Übergängen besitzen.
- Ein starkes äußeres elektromagnetisches Feld, dessen Feldstärke zur Anregung so vieler Teilchen durch induzierte Absorption ausreicht, daß der Grundzustand wesentlich entvölkert wird, muß vorhanden sein.  
(i.a. werden Gasentladungslampen benutzt)

Abb. 4 zeigt die Prinzipskizze eines optisch gepumpten Lasers.

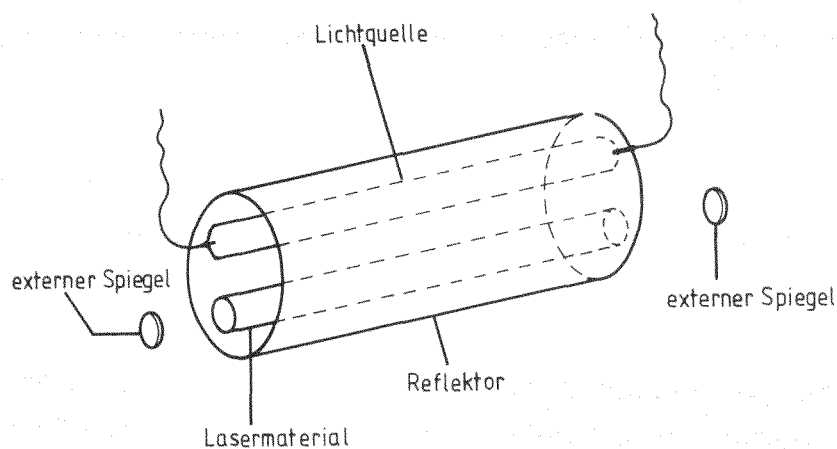


Abb. 4: Prinzipskizze eines optisch gepumpten Lasers

Bei der Laseranregung unterscheidet man drei (3-Niveau-Laser) bzw. vier (4-Niveau-Laser) diskrete Energieniveaus (Abb. 5) <sup>60)</sup>.

- a) Grundzustand  $E_0$
- b) Metastabiles Niveau  $E_1$
- c) Pumpniveau (Energieband)  $E_2$
- d) Endzustand  $E_3$

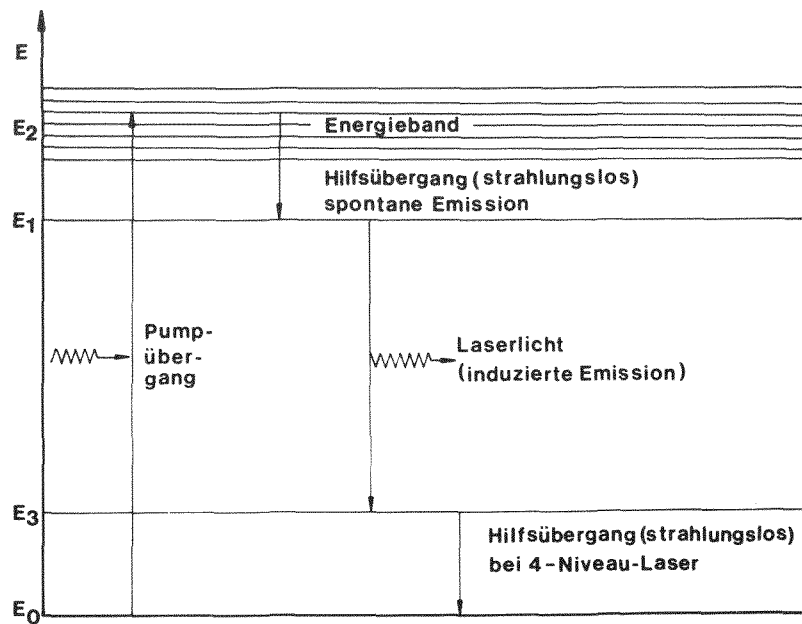


Abb. 5: Energiezustände und Übergänge bei einem 3-Niveau bzw. 4-Niveau-Laser

Fallen Grund- und Endzustand aus Abb. 5 zusammen, so spricht man von einem 3-Niveau-Laser.

Im Strahlungsgleichgewicht (Boltzmann-Gleichgewicht) sind die gesamten Emissionsprozesse ebenso häufig wie die Absorptionsprozesse, so daß die Absorptionsprozesse den induzierten überlegen sind.

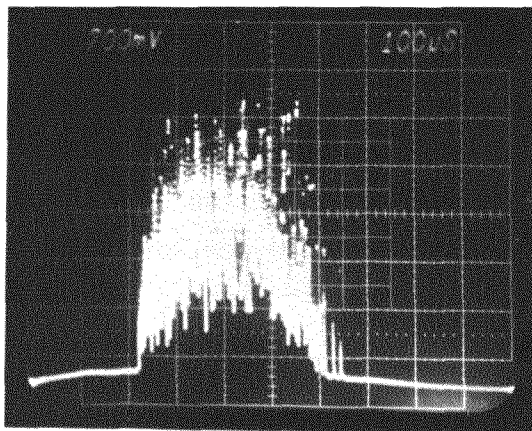
Damit es zur Lichtverstärkung durch induzierte Emission kommt, muß dieser Sachverhalt umgekehrt werden; dieser Vorgang wird als Inversion der Besetzungszahlen bezeichnet. Die dazu benötigte Energie wird dem Resonator gewöhnlich mit einer Gasentladungslampe zugeführt. Es ist wichtig, daß die Energiequelle und die Resonatorsubstanz so beschaffen sind, daß Atome auf ein Energieband (vgl. Abb. 5) und nicht auf ein ganz bestimmtes Niveau gepumpt werden, so daß Photonen unterschiedlicher Energie aus der Gasentladungslampe genutzt werden können<sup>59)</sup>. Nach einer gewissen Verweilzeit ( $\sim 10^{-8}$  s) gehen die Elektronen unter geringer Energieabgabe spontan in den scharf definierten Energiezustand des metastabilen Niveaus über; die Verweilzeit der Elektronen ist hier relativ lang ( $> 1$  ms). Auf diese Weise werden die Besetzungszahlen des metastabilen Niveaus größer als diejenigen des Grundzustandes. Die für die induzierte Emission benötigten Photonen entstehen, indem wenige Elektronen spontan vom metastabilen in den Grundzustand (Endzustand) fallen.



Die achsenparallel zum Resonator sich bewegenden Lichtquanten werden an den verspiegelten Stirnflächen des Resonators (vgl. Abb. 4) reflektiert und bewirken ein lawinenartiges Anwachsen der induzierten Emission. Ist eine Stirnseite des Resonators nur teilweise verspiegelt und der Abstand der beiden Spiegelflächen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Laserstrahlung, entsteht Licht mit sehr hoher spektraler Energiedichte, das räumlich und zeitlich kohärent, extrem monochromatisch und parallel ist <sup>39,57,60</sup>).

Bei einem 4-Niveau-Laser fallen die Elektronen vom metastabilen Zustand in den Endzustand (vgl. Abb. 5); danach folgt ein strahlungsloser Übergang zum Grundzustand. Die Energie der strahlungslosen Übergänge wird an die Gitterphononen abgegeben (Wärmeenergie).

Ein Laserstrahl im ungeschalteten Betrieb besteht aus einer Vielzahl von zeitlich aneinandergereihten Einzelspikes. Die Oszillationsdauer eines Laserstrahls mit 1000 J Speicherenergie (Input) beträgt etwa 350  $\mu$ s; während dieser Zeit entstehen etwa 160 Einzelspikes mit einer Halbwertsbreite von je 1  $\mu$ s und einer durchschnittlichen Leistung von 6 kW (Abb. 6).



100  $\mu$ s

Abb. 6:  
Gesamtentladung bei dem hier benutzten ungeschalteten Laser (Input 1 kJ)

Bei einem Input von 1000 J beträgt die Energie des Laserstrahls (Output) nur 1 J, was einem Wirkungsgrad von 0,1 % entspricht. Trotz der geringen Wirkungsgrade der Laser sind die Leistungsdichten aufgrund der Kürze des Lichtblitzes und des geringen Brennfleckdurchmessers sehr hoch; es werden bei 1 kJ Input Leistungsdichten von einigen  $\text{MW}/\text{cm}^2$  erreicht.

Die Gründe für die Aufteilung der Laserentladung in Einzelspikes beim ungeschalteten Betrieb sind folgende:

- Durch das lawinenartige Anwachsen der induzierten Emission nimmt die Schwingungsenergie sehr schnell zu. Das metastabile Niveau kann nicht in dem Maße neu besetzt werden wie es sich entleert, so daß die Schwingungsenergie des emittierten Spikes wieder abnimmt. Diese Abnahme währt so lange, bis die Anregung durch das Pumpen die spontane und die induzierte Emission wieder übersteigt und nach ausreichender Umbesetzung ein neuer Spike entsteht.
- Für die Unterschiede im zeitlichen Ablauf der Spikes und in deren Amplitude sind dynamische Veränderungen im Resonator (durch inhomogenes Pumpen), sowie Kristallfehler und Interferenzen zwischen verschiedenen Eigenschwingungen verantwortlich.

### 2.2.2 Lasereinsatz in der Spektroskopie

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen außergewöhnlichen Eigenschaften des Laserlichtes

- extreme Monochromasie
- starke Bündelbarkeit
- hohe Leistungsdichte

haben den Laser in sehr viele Bereiche der Technik (Nachrichtentechnik, Schweißtechnik, Elektronik, Medizin etc.) Einzug halten lassen.

Die Laser-Emissions-Spektroskopie hat in der Metallurgie (Stahlanalyse), Geochemie (Erzanalyse), Archäologie und Kriminalistik ein breites Anwendungsgebiet gefunden.

Der Vorteil gegenüber anderen spektroskopischen Anregungsverfahren ist eine gezielte zerstörungsfreie Analyse von kleinen Probenoberflächenbereichen (Durchmesser und Tiefen etwa zwischen 10 und 500  $\mu\text{m}$  variabel) ohne vorherige Probenvorbereitung <sup>61</sup>). Außerdem bringt diese Methode eine erhebliche Zeiteinsparung gegenüber vielen anderen spektroskopischen Verfahren.

Informationen über weitere Anwendungsgebiete des Lasers in der Spektroskopie gibt die Literatur (14,39,57).

### 2.2.3.1 Materialverdampfung durch den Laserstrahl

Beim Eindringen der monochromatischen Laserstrahlung in die Probe sowie bei den Vorgängen, die zur Verdampfung des Probenmaterials führen, haben diverse Eigenschaften des bestrahlten Materials Einfluß, wie Reflexionsvermögen, Oberflächenstruktur, Wärmeleitvermögen, Absorptionskoeffizient, spezifische Wärme, Schmelzpunkt und Verdampfungswärme. Demzufolge unterscheiden sich auch bei konstanter Laserbestrahlung die Laserkrater (Form, Durchmesser und Tiefe) verschiedener Materialien (62).

Ein Photon der Laserstrahlung ist aufgrund seiner geringen Masse nicht in der Lage, seine Energie durch Stöße mit Elektronen oder Atomen weiterzugeben. Den Photonen bleibt nur der Prozeß der Resonanzanregung übrig, da dieser auch bei sehr masseungleichen Partnern möglich ist.

Aufgrund der geringen Photonenenergie wird der Lichtstrahl direkt an der Oberfläche absorbiert (abhängig vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit) und dringt kaum in die Probe ein. Der Abfall der Intensität einer Lichtwelle läßt sich durch eine Exponentialfunktion erfassen, mit der man die Tiefe " $R_e$ " errechnen kann, in der die Strahlungsintensität auf den e-ten Teil der Intensität auf der Probenoberfläche abgefallen ist (62,63).

Die praktische Reichweite, bei der die anfängliche Strahlungsintensität um 99 % abgefallen ist, beträgt etwa ( $5 \cdot R_e$ ). Die zugeschnittene Größen-gleichung für " $R_e$ " in (mm) lautet:

$$R_e = 503 \cdot (\mu_r \cdot \sigma \cdot \nu)^{-\frac{1}{2}} \quad (25)$$

$\mu_r$  = Relative Permeabilität

( $\sim 1,0$  für nicht ferromagnetische Stoffe)

$\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit in  $\text{m}/\Omega\text{mm}^2$

( $\sim 10^{-9} \text{ m}/\Omega\text{mm}^2$  für Durital)

$\nu$  = Frequenz der Laserstrahlung in Hz

( $2,8 \cdot 10^{14}$  Hz für einen Neodym-Resonator)

Die Reichweite der Laserstrahlung ( $5 \cdot \lambda$ ) beträgt für Durital etwa 5 mm, verglichen mit Graphit 0,5 mm, Wolfram 0,035  $\mu\text{m}$  oder Kupfer 0,020  $\mu\text{m}$ . Aus Gl. (25) ist zu erkennen, daß die Eindringtiefe mit steigender Leitfähigkeit (z.B. Metalle) abnimmt; die Energie muß demnach in einem viel kleineren Bereich umgesetzt werden. Für nichtleitende Werkstoffe gilt entsprechendes.

Die Übertragung der so von den Elektronen aufgenommenen Energie auf die Gitter erfolgt dann:

- bei Nichtleitern durch Stöße II. Art, die durch Abgabe der Energie der angeregten Atome zur Zunahme der kinetischen Energie der gestoßenen Atome führen;
- bei Halbleitern und Metallen durch eine wegen deren geringer Masse große Stoßzahl mit den Gitterphononen und eine Wechselwirkung der Leitungselektronen untereinander. Da die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen von Leitungselektronen in guten Leitern nur  $10^{-14}$  bis  $10^{-13}$  s beträgt, führt diese Wechselwirkung zu einem gegenüber der Eindringtiefe der Lichtwelle wesentlichen Energietransport in tiefere Schichten, bevor eine Umsetzung in Wärme über die Wechselwirkung mit Gitterphononen erfolgt.

Da die Photonenenergie in einer sehr geringen Schichtdicke absorbiert wird, tritt schon zu Beginn eines Laserspikes (etwa 10 ns nach Laserbeschuß) am Strahlaufreffort eine Temperatur auf, bei der die meisten Werkstoffe unter Normaldruck zu verdampfen beginnen <sup>63</sup>). Durch Wärmeleitung (besonders bei Metallen) werden Schichten unter der Oberfläche an den Schmelzpunkt herangeführt. Aus Gründen der Masseträgheit und später wegen der gaskinetischen Rückstoßkräfte des verdampften Materials erfolgt die weitere Aufheizung unter konstantem Volumen, was zu einer Überhitzung führt. Da ein Werkstoffabtrag von einigen Autoren <sup>63-64</sup>) erst nach 40 ns beobachtet worden ist, kann man aufgrund der bis zu diesem Zeitpunkt zugeführten Energie annehmen, daß die meisten Werkstoffe bis nahezu an ihren kritischen Punkt überhitzt werden. Der Materialabtrag setzt dann explosionsartig ein, wobei sich eine Verdünnungswelle mit Schallgeschwindigkeit in die Probe hinein fortpflanzt. Nachfolgende Laserspikes gelangen in Bereiche schmelzflüssigen Materials und bewirken eine explosionsartige Eruption der Schmelze, so daß nicht nur Material verdampft, sondern auch Schmelztropfen weggeschleudert werden <sup>63</sup>).

Außerdem können durch gute Wärmeleitung im Material entstandene Schmelztröpfchen durch die mit hoher Geschwindigkeit entweichende Dampf Wolke mitgerissen werden. Aus diesem Grunde sind die entstandenen Krater oft erheblich tiefer und breiter als die theoretisch vorausberechneten.

Beim Beschuß von Keramiken (Masrock und Durital) wurden neben der Dampf Wolke und den Schmelztröpfchen zusätzlich kleinste feste Bruchstücke beobachtet, die aus dem Krater herausgeschleudert wurden. Diese Beobachtungen und die Aussagen verschiedener Autoren <sup>34,62,63</sup>) widerlegen die Annahme von Ready <sup>65</sup>), daß der bestrahlte Teil der Probe während des Laserblitzes entsprechend der zugeführten Energie nach und nach abgedampft wird.

Durch das Abdampfen des Materials vermindert sich die Leistungsdichte <sup>66</sup>), da die Auftrefffläche für die Laserstrahlung aus der Fokalebene hinauswandert. Bei der Verwendung einer normalen Linse zur Laserstrahlfokussierung erhält man danach kegel- bis halbkugelförmige Verdampfungskrater. Nach Landau <sup>67</sup>) läßt sich aus der Wanderungsgeschwindigkeit der abdampfenden Probenoberfläche unter Berücksichtigung der Absorption, Reflexion und der Aufheizung des Materials in der Umgebung des Kraters, eine erste Näherung für die Kratertiefe angeben:

$$R_t = \frac{e(1-A)(1-R)}{\rho[L + C(T_s - T_0)]} - \frac{\psi(T_s - T_0)}{P(1-A)(1-R)} \quad (26)$$

$R_t$  = Tiefe

$e$  = Energiedichte auf der Probenoberfläche

$A$  = Absorptionsgrad im Plasma

$R$  = Remissionsgrad an der Probenoberfläche

$\psi$  = Wärmeleitfähigkeit der Probe

$C$  = spezifische Wärme

$T_s$  = Siedetemperatur des Materials

$T_0$  = Probentemperatur vor dem Erhitzen

$L$  = spezifische Verdampfungswärme

$\rho$  = Dichte des Materials

$P$  = Leistungsdichte auf der Probenoberfläche

Der zweite Summand in Gl. (26) berücksichtigt die nach dem Verdampfungsprozeß als eingeleitete Wärme in der Probe verbleibende Energie. Die Bestimmung des Absorptionsgrades und Remissionsgrades ist i.a. kaum möglich, da sich Plasmadichte und Probenoberfläche mit der Zeit ständig ändern.



Die Leistungsdichte aus Gl. (26) auf der Probenoberfläche kann als Energie des Laserstrahls, bezogen auf die Laseroszillationsdauer und die Brennfleckfläche beschrieben werden. Die Brennfleckfläche wird nach <sup>34)</sup> beschrieben durch:

$$F_B = \frac{\pi}{4} D_B^2 = \frac{\pi}{4} \left( f \cdot 1,22 \cdot \frac{\lambda}{d} n \right)^2 \quad (27)$$

$D_B$  = Brennfleckdurchmesser

$f$  = Brennweite des Fokussierungsobjektives

$\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung

$n$  = Brechungszahl des Resonatormaterials

$d$  = freier Durchmesser des Resonators

Der Faktor  $(1,22 \cdot \lambda \cdot n / d)$  wird auch als Divergenz " $\delta$ " des Laserstrahls bezeichnet, so daß man jetzt für die Leistungsdichte

$$P = \frac{e}{t_L} = \frac{E_L}{F_B \cdot t_L} = \frac{4 E_L}{t_L \cdot \pi \cdot \delta^2} \quad (28)$$

erhält, mit  $t_L$  als Oszillationsdauer.

Der in Gl. (27) beschriebene Brennfleckdurchmesser ( $D_B = f \cdot \delta$ ) kann in erster Näherung als Maß für den Kraterdurchmesser herangezogen werden und durch die Veränderung der Brennweite des Fokussierungsobjektives in starkem Maße geändert werden. Aufgrund der vorab beschriebenen Schmelztröpfchenbildung im Krater, wird der wahre Kraterdurchmesser größer sein als der theoretische berechnete.

Weiterhin treten durch die Laseranregung Phänomene auf, die wegen des stark vereinfachten Formalismus keinen Eingang in o.g. Gleichungen fanden; in der Literatur <sup>68-73)</sup> werden diese komplizierten Mechanismen näher beschrieben.

#### 2.2.3.2 Entstehung des Plasmas und Anregung in der Hilfsfunkenstrecke

Eine weitere Anregung des Plasmas kann durch Elektroden (äußere zusätzliche Energiezufuhr) oder durch den Laserstrahl selbst erfolgen, indem das Plasma den Laserstrahl absorbiert. Weiterhin kommt es durch Wechselwirkungen der Teilchen im Plasma zu weiteren Anregungen bzw. zu Auslöschungen von ange-

regten Zuständen. Ist der Laserpuls länger als die Verzögerungszeit bis zur Ausbildung des Plasmas, so kann das Plasma das Laserlicht absorbieren und auf direktem bzw. indirektem Weg zur weiteren Anregung und Ionisierung des Plasmas führen. Drei unterschiedliche Vorgänge für die Absorption des Laserstrahls im Plasma werden in der Literatur <sup>34)</sup> diskutiert, von denen nur der zuletzt genannte näher erläutert werden soll:

- 1) Vielphotonenabsorption, d.h. "gleichzeitige" Absorption einer Anzahl von Laserphotonen, die zur Anregung bzw. Ionisation ausreicht <sup>74)</sup>.
- 2) Mikrowellenabsorption, d.h. Aufnahme von Oszillationsenergie aus dem Laserstrahl durch Elektronen <sup>34)</sup>.
- 3) Absorption durch inverse Bremsstrahlung <sup>75)</sup>.

Durchfliegt ein Elektron das Coulomb-Feld eines Atomkerns, so wird es i.a. abgebremst und verliert Energie. Diese Bremsstrahlung ist eine Kontinuumsstrahlung, da Elektronen unterschiedlicher Energien abgebremst werden und den Kern in unterschiedlichen Abständen passieren.

Der hierzu inverse Prozeß (inverse Bremsstrahlung) besteht darin, daß ein Elektron in der Nähe eines Kernes Photonenenergie (Laserstrahlung) aufnimmt und beschleunigt wird; der Kern ist zur Impulsaufnahme notwendig <sup>46)</sup>.

Piepmeyer <sup>66)</sup> zitiert in seiner Dissertation eine Reihe Autoren, die das exponentielle Anwachsen der Elektronendichte nach dem Gasdurchbruch nur mittels Absorption der Laserstrahlung durch inverse Bremsstrahlung erklären können. Diese Untersuchungen mit Gasdurchbrüchen wurden allerdings bis jetzt nur an Hochleistungslasern (Q-switch im MW-Bereich; verglichen mit ungeschalteten Lasern im kW-Bereich) durchgeführt.

Die Frage der "Zündung" der inversen Bremsstrahlung in einem ladungsträgerfreien Gas ist noch nicht völlig geklärt. Man nimmt an, daß die ersten wenigen freien Elektronen durch die Vielphotonenabsorption entstehen; dies würde auch den o.g. hohen Photonenfluß für einen Gasdurchbruch erklären. Bei der Verdampfung des Probenmaterials entstehen, wie schon zu Ende des vorherigen Kapitels erläutert, selbst durch einen ungeschalteten Laser genügend freie Elektronen, die den Prozeß der inversen Bremsstrahlung in Gang setzen können. Eine relativ geringe Photonenflußdichte, wie sie beim ungeschalteten im Gegensatz zum geschalteten Laser auftreten, reicht demnach für die inverse Bremsstrahlungs-Absorption aus <sup>75)</sup>.

Die Absorption der Laserstrahlung im Plasma ist ein wesentlicher Gesichtspunkt für die Auswahl des Lasertyps. Von einem ungeschalteten Laser wird eine gleichmäßigere Nachheizung des Plasmas erwartet, da die Laserenergie in viele Einzelspikes aufgeteilt ist; aufgrund der größeren verdampften Probenmenge ist die Nachweisempfindlichkeit mit ungeschalteten Lasern i.a. höher als die der Q-switch-Laser.

Obwohl das durch den Laserstrahl erzeugte Plasma zur Lichtemission befähigt ist, reicht die Lichtmenge nicht aus, Spurenelemente bzw. Elemente geringer Konzentration in der verdampften Probenmenge nachzuweisen. Dies ist auf die geringe Menge verdampften Materials und dementsprechend geringe Zahl angeregter Teilchen zurückzuführen; hinzu kommt die sehr kurze Lebensdauer des Plasmas. Außerdem sind Spektren reiner Laserplasmen gar nicht erwünscht, da wegen hoher Strömungsgeschwindigkeiten, starker Temperatur- und Dichtegradienten eine Auswertung kaum möglich ist. Die in Kap. 2.1.1.4 beschriebenen Störungen wie Linienverschiebung, Linienverbreiterung und Selbstabsorption treten fast immer auf 14).

Um diese Effekte zu unterdrücken und die Nachweisbarkeit der zu analysierenden Elemente zu erhöhen, wird das Plasma zusätzlich in einer quer zur Ausbreitungsrichtung des Plasmas angeordneten Funkenstrecke angeregt (vgl. Abb. 7), und die Leuchtkraft der Plasmawolke erheblich verstärkt.

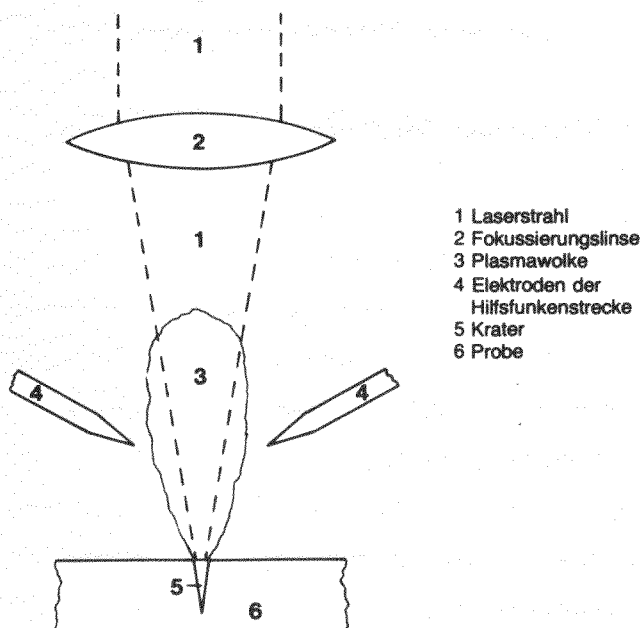


Abb. 7:  
Schematische Darstellung der Probenverdampfung und der Anregung des Plasmas in der Hilfsfunkenstrecke

Die zusätzliche Anregung des Plasmas in der Funkenstrecke geschieht im wesentlichen durch die Beschleunigung der freien Elektronen des Plasmas zwischen den beiden Elektroden. Da es sich um eine Zusatzanregung in einem Plasma handelt und nicht in einem neutralen Gas, sind die Ladungsträger für den Entladungsprozeß schon vorhanden, so daß auch nichtleitende Proben zur Analyse gelangen können.

### 3. VERSUCHSAUFBAU UND GERÄTEBESCHREIBUNG

#### 3.1 Apparative Ausrüstung für die Erzeugung von Spektren

Ein Versuchsstand für die Laser-Mikro-Spektralanalyse besteht grundsätzlich aus folgenden Grundelementen:

- Festkörperlaser (Probenverdampfung und Anregung)
- Mikroskop (Identifizierung und Fokussierung)
- Abbildungsoptik (Linse oder Linsensystem für den Strahlengang)
- Spektrograph (Lichtzerlegung und Registrierung der Spektren)

Mit Hilfe eines Mikroskopes wird ein gewünschter Teil auf einer Probenoberfläche identifiziert und so justiert, daß der Laserstrahl auf dieser Stelle fokussiert wird. Der Laser mit seinen Hilfseinrichtungen erzeugt ein leuchtendes Plasma, das mit einem Linsensystem in einen Spektrographen geleitet wird. Dieser zerlegt das Licht (Gitter oder Prisma) und registriert die auftretenden Spektren.

In den folgenden Kapiteln wird auf die einzelnen Geräteteile näher eingegangen.

##### 3.1.1 Der Laser-Mikro-Spektralanalysator LMA-1

Für die in Kap. 2.2.3.1 beschriebene Probenverdampfung wurde der Laser-Mikro-Spektralanalysator (LMA-1) der Firma Jenoptik Jena GmbH benutzt (Abb. 8).

Der LMA-1 setzt sich im wesentlichen aus vier Teilen zusammen. Im oberen Teil ① befinden sich, in einem verspiegelten Raum, der Resonatorstab mit der zugehörigen Blitzlampe; darunter ist zur Identifizierung des Analysenobjektes und Fokussierung des Laserstrahls eine komplexe Mikroskopein-

richtung ② eingebaut. Oberhalb des Probentisches ④ ist die in Abb. 7 nur schematisch dargestellte Hilfsfunkenstrecke ③ für die Zusatzanregung des Plasmas angeordnet. Die für das optische Pumpen und die Zusatzanregung benötigte Energie wird von einem Hochspannungsversorgungsschrank (vgl. Abb. 12) geliefert.

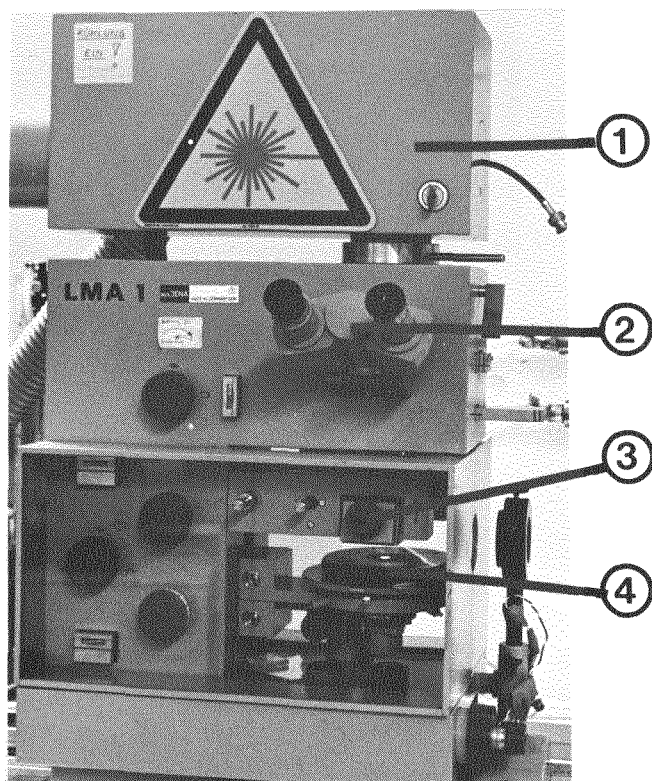


Abb. 8:  
Laser-Mikro-Spektralanalysator  
der Firma Jenoptik Jena GmbH

- 1 Resonatorkopf
- 2 Mikroskopteil
- 3 Hilfsfunkenstrecke
- 4 Probentisch

#### 3.1.1.1 Der Resonatorkopf

Der Resonatorkopf (vgl. Abb. 9) enthält als wesentliche Bestandteile den Laserresonator ④, in diesem Fall bestehend aus Glas (Wirtskörper) und  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen (Aktivatoren), und einer Pumplichtquelle in Form einer Xenon-Stabblitzlampe ③. Beide Bauteile befinden sich in den beiden Brennpunkten eines elliptisch-zylindrischen Reflektors ①; der Resonator ist zum Schutz gegen äußere Einwirkungen mit einem Glasschutzrohr ⑤ umgeben.

Der zylindrische Resonator hat eine Länge von 110 mm und einen Durchmesser von 9,5 mm. Das linke Ende (bezogen auf Abb. 9) des Resonators ist als total-reflektierendes  $90^\circ$ -Dachprisma ausgeführt; das andere Ende ist eben und teildurchlässig, so daß hier die Laserstrahlung austreten kann. Mit Hilfe der reflektierenden Flächen, die einen Abstand von  $(n \cdot \lambda / 2)$  besitzen (Resonanzbedingung), wird ein Fabry-Perot-Interferometer gebildet, dessen Abmessungen



gegenüber der Wellenlänge " $\lambda$ " des Laserlichtes groß sind. Die Divergenz der Laserstrahlung (vgl. Kap. 2.2.3.1) wird in starkem Maße von der Auslegung des Interferometers beeinflusst. Die nach Abb. 9 waagrecht austretende Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 1060 nm (Neodym-Glas-Resonator) wird mit einem Dreikantprisma (2) um  $90^\circ$  abgelenkt und anschließend mit einem sich im Strahlengang befindlichen Objektiv auf der Probenoberfläche fokussiert.

Die Entladungscharakteristik der Blitzlampe und somit auch die Energie der gesamten Laserstrahlung kann über die Kondensatorbatterie (Speicherspannung, Induktivität und Kapazität vgl. Tab. 3) der Blitzlampe gesteuert werden.

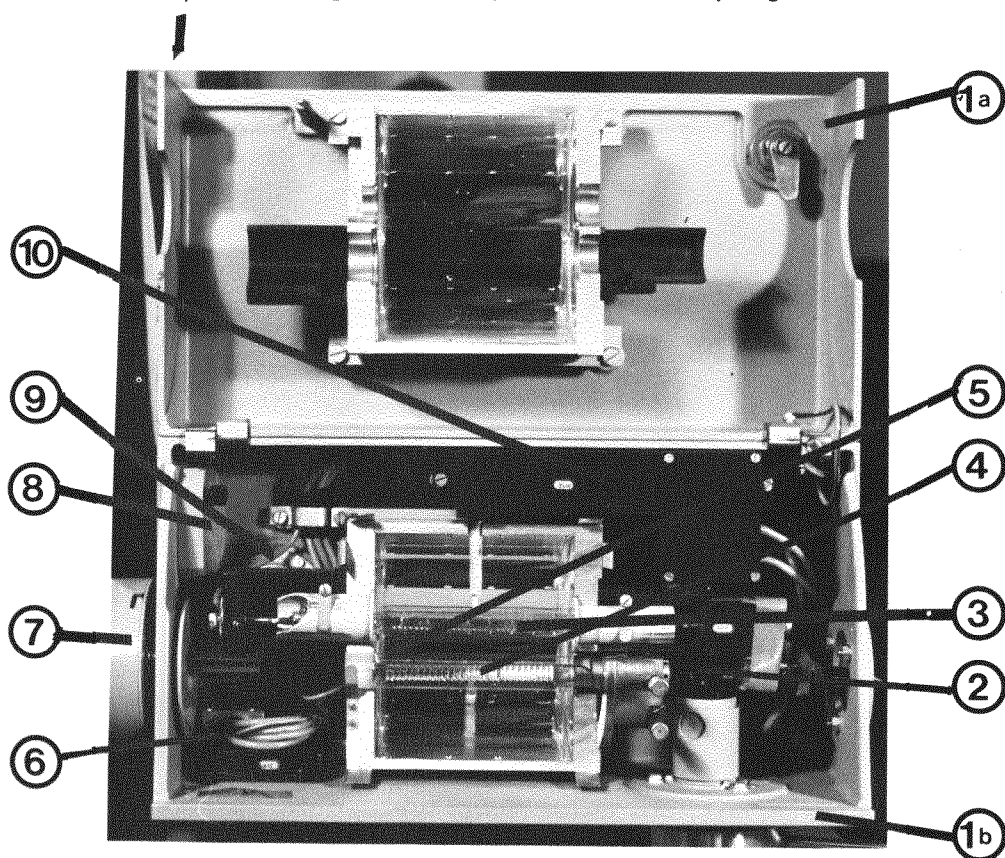


Abb. 9: Aufgeklappter Resonatorkopf des LMA-1 der Firma Jenoptik Jena GmbH

- 1a vorderer Teil des zylindrisch-elliptischen Reflektors
- 1b hinterer Teil des zylindrisch-elliptischen Reflektors
- 2 Dreikantprisma
- 3 Blitzlampe
- 4 Neodym-Resonator
- 5 Glasschutzrohr des Resonators
- 6 Energiezufuhr
- 7 Ansatz für Schaltküvette
- 8 Filter
- 9 Saugkühlung
- 10 Zündtransformator

In Abbildung 10 sind Blitzlampenentladungen und Laseroszillationen für zwei unterschiedliche Kondensatorbatteriereinstellungen dargestellt.

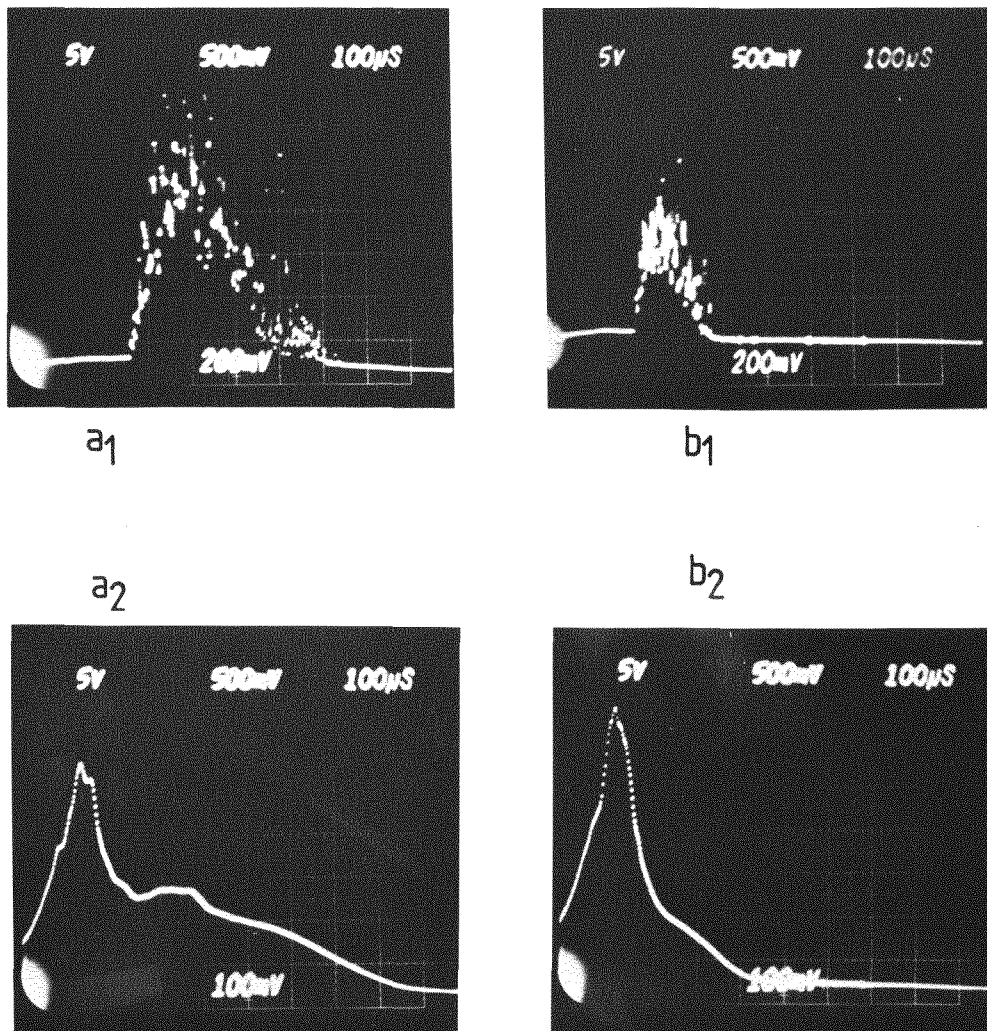


Abb. 10: Blitzlampenentladungen ( $a_2, b_2$ ) und Laseroszillationen ( $a_1, b_1$ ) für unterschiedliche Einstellungen der Kondensatorbatterie  
 Einstellung:  $a_1, a_2$   $C_L = 508 \mu F$   $L_L = 127 \mu H$   $U_L = 2 \text{ KV}$   
 Einstellung:  $b_1, b_2$   $C_L = 254 \mu F$   $L_L = 63 \mu H$   $U_L = 2 \text{ KV}$

Die hauptsächlich durch die strahlungslosen Übergänge (vgl. Kap. 2.2.1) erzeugte Wärme wird durch ein Gebläse (9) abgesaugt; die gleichzeitig aus der Umgebung mit angesaugte Frischluft wird über ein Filter (8) gereinigt, um die äußerst staubempfindlichen Teile im Resonatorkopf zu schützen. Eine Kühlung der Blitzlampe und des Resonators, bzw. eine Temperaturkonstanz dieser Bauteile ist zwingend notwendig, da sonst die Reproduzierbarkeit des Laserstrahls bestimmter Energie nicht gegeben ist.

Der Resonatorkopf des LMA-1 kann auch mit einem Rubin-Resonator (Wellenlänge 694,3 nm) bestückt werden; setzt man im Ansatzstück (7) Küvetten mit unter-

schiedlichen Farbstofflösungen ein, kann der Laser auch als Q-switch-Laser (je nach Farbstoffschalter einige Spikes bis zu einem einzigen) betrieben werden. Für den LMA-1 werden jedoch keine Küvetten mit unterschiedlichen Farbstofflösungen mehr hergestellt, so daß der Laser konventionell mit einem Neodym-Resonator betrieben wurde.

### 3.1.1.2 Die Hilfsfunkenstrecke

Wie in Kap. 2.2.3.2 ausführlich behandelt, wird durch die Hilfsfunkenstrecke die Leuchtkraft des Plasmas erheblich gesteigert (Abb. 11). Die oberhalb des Probenisches (3) angeordneten Elektrodenführungen (5) sind in der Höhe beweglich; die Elektroden (4) selbst sind zusätzlich in axialer Richtung und in zwei Ebenen beweglich.



Abb. 11:

Hilfsfunkenstrecke des LMA-1

- 1 Elektrodenhalter
- 2 Analysenprobe
- 3 Probenisch
- 4 Elektroden
- 5 Führung für Elektroden
- 6 Objektiv für die Analyse
- 7 Justierobjektiv
- 8 Halterung für Schraubobjektive

Ein Nachteil der Hilfsfunkenstrecke besteht darin, daß im Betrieb die Spannung schon vor dem Laserblitz an den Elektroden anliegt. Funkenspannung und Elektrodenabstand müssen deshalb so gewählt werden, daß erst das durch den Laserblitz erzeugte Plasma einen Funkenüberschlag bewirkt; somit wird die Optimierung der Hilfsfunkenstrecke inhärent, durch die nicht zu überschreitende Durchschlagsspannung, eingeschränkt.

### 3.1.1.3 Der Energieversorgungsschrank

Der Energieversorgungsschrank des LMA-1 beinhaltet im wesentlichen die Kondensatorbatterie für die Blitzlampenzündung und Funkenanregung, sowie das Gebläse für die Kühlung des Resonatorkopfes.

Für die Blitzlampenzündung und Funkenanregung sind jeweils Schalter für verschiedene Kombinationen der Kapazität und Induktivität vorgesehen; die Spannung kann stufenlos variiert und an entsprechenden Voltmetern abgelesen werden (vgl. Abb. 12).

Die expliziten Werte der einzelnen Einstellmöglichkeiten sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

#### 3.1.1.4 Die optischen Einrichtungen des LMA-1

Für die Identifizierung eines bestimmten Probenoberflächenbereiches und zur anschließenden Fokussierung des Laserstrahls auf diese Stelle, ist am Laser eine Mikroskopeinrichtung vorgesehen. Außerdem können mit dieser Einrichtung die Elektroden und der Abstand zwischen Probenoberfläche und Elektroden justiert werden. Die Laserbestrahlung erfolgt im Auflicht, die Beobachtung der Probe im Auf- oder Durchlicht. Hierzu können zwei unterschiedliche Linsenobjektive eingesetzt werden:

- ein Spiegellinsenobjektiv 40 x/0,5  $\infty/0$  Brennweite 6,3 mm
- ein Planachromat 16 x/0,2  $\infty/0$  Brennweite 15,6 mm.

Zur Justierung steht ein Planachromat 4 x/0,05  $\infty/0$  zur Verfügung. Entsprechend der zur Verfügung stehenden Okulare (vgl. Tab. 3) können Vergrößerungen zwischen 32 x und 500 x erzielt werden. Die Schraubhalterung ist nur für den Einsatz von zwei Objektiven konstruiert (vgl. Abb. 11), so daß für den Einsatz aller drei Objektive ein Auswechseln mit anschließender Justierung notwendig ist.

Am LMA-1 sind Hellfeldbeobachtungen und Beobachtungen im polarisierten Licht mit gekreuzten Polarisatoren unter Einschaltung von  $\lambda/4$ - und  $\lambda$ -Kompensatoren möglich.

Die auf den Probentisch (vgl. Abb. 11) aufgelegten Substanzen können maximale Abmessungen von 100 x 100 x 75 mm haben und dürfen ein Gewicht von 2 kg nicht überschreiten.

### 3.1.1.5 Zusammenfassende Daten

In der folgenden Abbildung und Tabelle wird der komplette Versuchsaufbau mit dem LMA-1 gezeigt, sowie die technischen Daten dieses Lasergerätes zusammengestellt.

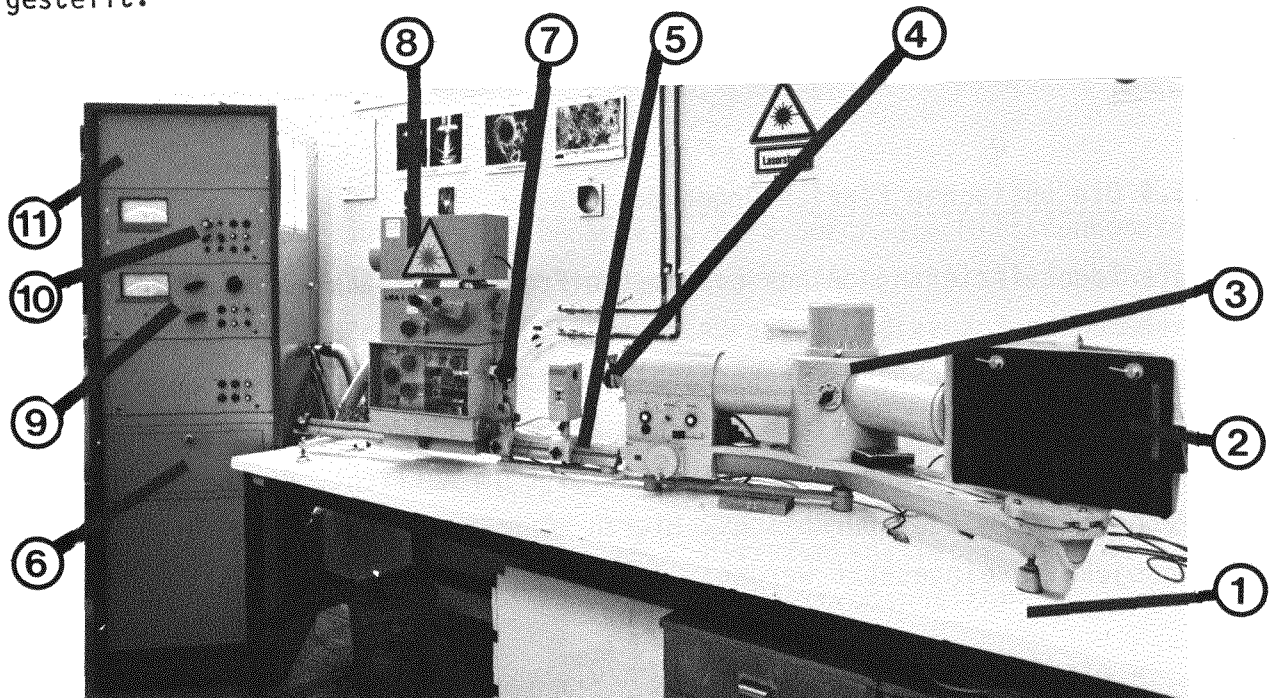


Abb. 12: Übersichtsaufnahme des kompletten Versuchsaufbaus mit LMA-1

- 1 Tisch für den Versuchsaufbau
- 2 Kassettenhalter für Photoplatte-kassette
- 3 Spektrograph Q24
- 4 Drei-Stufen-Filter
- 5 Dreikantschiene (optische Bank)
- 6 Kapazitäts- und Induktivitätsauswahl für den Laser
- 7 Linse
- 8 LMA-1
- 9 Steuerung des Funkens (U, C und L)
- 10 Steuerung der Blitzlampenspannung
- 11 Anregungsschrank

<u>MIKROSKOP</u>				
Objektive	Abbildungsmaßstab	Numerische	Lupenvergrößerung	
		Apertur	8 x	12,5 x
Planachromat	4	0,05	32	50
Planachromat	16	0,20	125	200
Spiegelobjektiv	40	0,50	320	500
-----				
<u>LASER</u>				
Netzspannung	220 V, 50 Hz, 60 Hz,			
max. Stromaufnahme	ca. 5,5 A			
Blitzlampenspannung	1...2 KV (kont. einstellbar)			
Kondensatorbatterie	127 $\mu$ F; 254 $\mu$ F; 381 $\mu$ F; 508 $\mu$ F			
Induktivität	63 $\mu$ H, 127 $\mu$ H			
Speicherenergie (Input)	max. 1000 J			
Strahlenenergie (Output)	max. 1 J			
Wellenlänge	1060 nm			
Oszillationsdauer	max. 350 $\mu$ s			
Anzahl der Spikes	etwa 160			
Blitzfolge	max. 3 min <sup>-1</sup>			
-----				
<u>FUNKENSTRECKE</u>				
Elektrodenspannung	0...5 KV (Kont. regelbar und abhängig von Elektrodenabstand)			
Kondensatorbatterie	1 $\mu$ F; 1,5 $\mu$ F; 2 $\mu$ F; 2,5 $\mu$ F			
Induktivität	30, 60, 125, 250, 500, 1000 $\mu$ H			
Funkenenergie	max. 31,25 Ws			
Elektrodenabstand	variabel			

Tab. 3: Zusammenstellung der Daten des LMA-1 mit einem Neodym-Glas-Resonator - Angaben nach 76)\_

### 3.2 Apparative Ausrüstung für die Analyse von Spektren

#### 3.2.1 Unterschiedliche Spektrographen und Abbildungsbedingungen

Das durch den Laser erzeugte und angeregte Plasma wurde mit Hilfe zweier unterschiedlicher Spektrographen zerlegt und auf Photoplatten registriert. Es handelt sich um einen UV-Quarzprismen-Spektrographen Q-24 der Firma Jenoptik Jena GmbH (vgl. Abb. 12) und um den Gitterspektrographen Mc Pherson 216 der Firma Mc Pherson Instruments Corporation. Der erstgenannte Spektrograph ist relativ lichtschwach, jedoch für quantitative Analysen gut geeignet; der Mc Pherson weist genau gegensätzliche Eigenschaften auf (vgl. Tab. 4a und Tab. 4b). Für die speziellen Anforderungen an die Analysen sollte der leistungsstärkere Spektrograph ausgewählt und optimiert werden. Die unterschiedlichen Lichtführungen der Spektrographen sind in den Abb. 13a und 13b dargelegt.

In diesem Sinne wurden auch zwei unterschiedliche Abbildungsarten zur Lichtführung außerhalb der Spektrographen erprobt (vgl. Abb. 14a und 14b).



Quarz-Cornu-Prisma 60°, Höhe 44 mm, Basis 63 mm	
Brennweite des Kollimatorobjektivs	540 mm (für 255.8 nm)
Brennweite des Kameraobjektivs	500 mm (für 255.8 nm)
Durchmesser beider Objektive	50 mm
Wirksame Öffnungsverhältnisse	1:11,2; 1:15; 1:30
Spektralbereich	200...580 nm
Länge des Spektrums	223 mm
Plattenformate in (cm)	6 x 24; 9 x 24
Dispersion in (nm/mm)	0,39 bei 200 nm
	0,78 bei 250 nm
	1,35 bei 300 nm
	3,15 bei 400 nm
	5,80 bei 500 nm
	8,50 bei 580 nm
Symmetrischer Präzisionsspalt	
Breite (kont. einstellbar)	0...0,3 mm
Teilungswert	0,001 mm
Höhe (Stufen zu:)	1 mm; max. 16 mm
Länge des Spektrographen	125 cm

Tab. 4a: Zusammenfassung der wichtigsten Daten des Q-24 nach 77)

Brennweite:	1 m
optisches System: Mc Pherson corrected	(mod. Czerny-Tuner)
Öffnung:	1:9
Spektrallänge:	200 mm
Eintrittsspalthöhe:	20 mm
Eintrittsspaltbreite:	10 µm - 2 mm (variabel)
Nutzbare Gittergröße:	102 x 102 mm
Gitter (L/mm):	1200
Blaze Wellenlänge:	300 nm
Mittl. Dispersion 1. Ordnung:	0,83 nm/mm
Theor. Auflösung:	120000
Erfaßbarer Spektralbereich:	160 nm
Gitter (L/mm)	2400
Blaze → Blazewellenlänge:	240 nm
Mittl. Dispersion 1. Ordnung:	0,415 nm/mm
Theor. Auflösung:	240500
Erfaßbarer Spektralbereich:	80 nm
Einstellbarer Spektralbereich:	200-8000 nm (je nach Gitter)
Plattenkassette:	2" x 8" oder 35 mm Film
Genauigkeit der Wellenlängenskala:	± 0,1 nm
Reproduzierbarkeit:	0,01 nm
Scan Geschwindigkeit:	12 Geschwindigkeiten
	0,05 nm/min - 200 nm/min
	(bei 1200 L/mm Gitter)
	0,025 - 100 nm/min
	(bei 2400 L/mm Gitter)
Austrittsspalt:	entspricht Eintrittsspalt
Betriebsarten:	Polychromator/Monochromator

Tab. 4b: Zusammenfassung der wichtigsten Daten des Spektrographen Mc Pherson 216 nach 78)

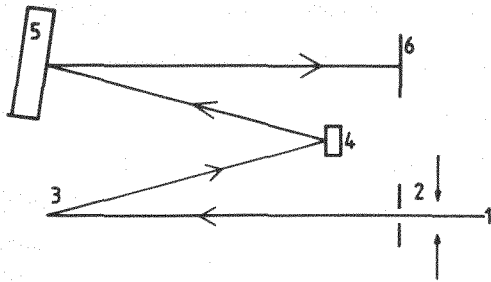


Abb. 13a:

Lichtführung im Mc Pherson 216

- 1 Lichtquelle
- 2 Eintrittsspalt
- 3 Kollimatorspiegel
- 4 Gitter
- 5 Fokalebene
- 6 Spektrum (Kamera)

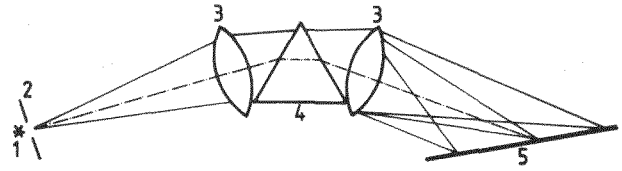


Abb. 13b:

Lichtführung im Q-24

- 1 Lichtquelle
- 2 Spalt
- 3 Linsen
- 4 Prisma
- 5 Spektrum (Kamera)

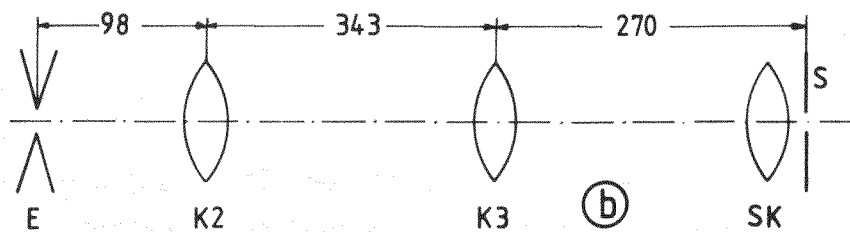
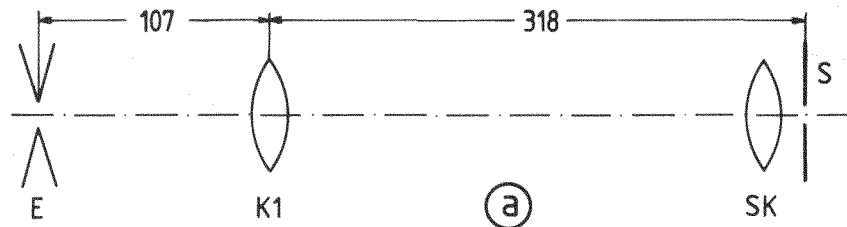


Abb. 14a,b: Schematische Darstellung der verwendeten Abbildungsbedingungen

- (a) Abbildung mit Zwischenbild auf Spalt
- (b) Zeiß'sche Zwischenabbildung mit Zwischenbild auf K3

- E: Elektroden; S: Spalt; SK: Spaltkondensor;  
 $f = 200$  mm; K1: UV-Achromat;  $f = 80$  mm;  
 K2: UV-Achromat  $f = 75,8$  mm; K3: UV-Achromat;  
 $f = 150$  mm; Alle Maße in mm. -

In Abb. 14 entsteht ein Zwischenbild der Entladungszone am Spalt; gemäß der i.a. inhomogenen Verteilung der Elemente im Plasma ergeben sich auf den Photoplatten inhomogen geschwärzte Linien. Für die in Abb. 14b dargestellte Zeiß'sche Zwischenabbildung ergeben sich aufgrund der homogenen Ausleuchtung des Spaltes über die ganze Höhe gleichmäßig geschwärzte Spektrallinien. Im Gegensatz zur Lichtführung nach (a) ergeben sich in der Intensität stark abgeschwächte Linien.

Die Zwischenbilder der Entladungszone können bei der Anordnung (a) am Spalt, bzw. bei Anordnung (b) auf K2 erzeugt werden (z.B. auf einem Stück weißen Karton). Der Elektrodenabstand und der Abstand zwischen der Probenoberfläche und den Elektrodenspitzen kann dann problemlos eingestellt werden, wenn man bei Abbildungsart (a) eine 3-fache und nach (b) eine 3,5-fache Bildvergrößerung berücksichtigt.

### 3.2.2 Periphere Geräte

Die Spektren wurden in allen Fällen mit Photoplatten Kodak SA-1 der Größe 9 x 24 oder 6 x 24 cm registriert und im Schaukelbad mit dem Entwickler Kodak-D19 4 Minuten lang bei einer Temperatur von 20°C entwickelt.

Am Spektrenprojektor der Firma Steinheil Optronic wurden die einzelnen Spektrallinien anhand von Vergleichsplatten (Master Plates) identifiziert und mit einem Schreiber gekennzeichnet.

Zur Auswertung (Schwärmungsmessung) der Spektren wurde ein Mikrophotometer MF-2 der Firma Jenoptik Jena GmbH benutzt. Der Spalt und die Vergrößerung der Spektren am Photometer wurden entsprechend den Spektren (abhängig von den Einstellungen am Spektrographen für Linienbreite und -höhe) auf den Photoplatten eingestellt.

Für eine Reihe von Optimierungsarbeiten und zur Analyse des Verdampfungsverhaltens der untersuchten Werkstoffe wurden eine Schnellkamera-Ima-Con Frn. Joh. Hadland GB; Film: Polaroid Type 47 High Speed Land Film- und das Oszilloscop 7623 der Firma Rhode und Schwarz, mit angepaßter Kamera C-53 der Firma Tektronix Inc. (Film Polapan Type 42) zur Registrierung der Oszilloscophirnbilder eingesetzt. Photodioden dienten als Empfänger für die unterschiedlichen Lichtsignale; Laser- und Blitzlampenoszillation wurden mit Photodioden BPX65 der Firma Siemens und das Plasmaleuchten mit Laserlicht

unempfindlichen Photodioden SFH203 der gleichen Firma, gemäß Schaltplan in Abb. 15 registriert.

Die Funkenoszillation wurde mit einem Hochspannungsmeßkopf P6015 der Firma Tektronix aufgenommen und auf dem Oszilloskopbildschirm mit Hilfe der in Abb. 15 gezeigten Schaltung (Meßkopf P6015 anstelle der Photodiode BPX65) sichtbar gemacht.

Als Triggersignal für die Schnellkamera und das Oszilloscop wurde das Leuchten der Blitzlampe verwendet.

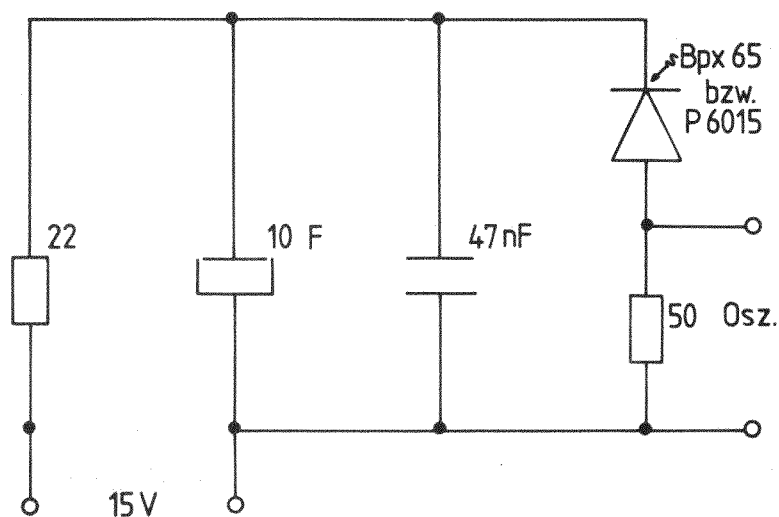


Abb. 15: Schaltplan für die Registrierung von Leuchtsignalen mittels Photodioden

Alle anderen photographischen Aufnahmen wurden mit Hilfe von handelsüblichen Kleinbildkameras und entsprechenden Filmen mit Empfindlichkeiten zwischen 18 und 24 DIN durchgeführt.

Die speziell für die Eichproben nötigen Wägungen verschiedener Pulversorten wurden mit einer Waage der Firma Mettler (Typ M3) durchgeführt.

#### 4. EINGESETZTE MATERIALIEN

##### 4.1 Untersuchte Werkstoffe

Wie schon in der Einleitung kurz angedeutet, ist ein wesentliches Kriterium für die Eignung einer Keramik als Konstruktionsmaterial für den Primär- oder Sekundärkreislauf unter HTR-Bedingungen (Temperatur, Druck, Neutronenfluß, hohe Standzeit) die Stabilität der Struktur, des Gefüges und der Phasen.

Veränderungen dieser Parameter z.B. durch Dissoziation in gasförmige Produkte, oder ein Ausgasen chemisch- bzw. physikalisch gebundener Stoffe führen zu Verunreinigungen und Änderungen der thermomechanischen Eigenschaften. Phasen- und Modifikationsänderungen können aufgrund unterschiedlicher Molvolumina Risse erzeugen, bzw. vorhandene Risse aufweiten. Für eine Reihe von Werkstoffen sind im relevanten Phasen- und Temperaturbereich (bis zu maximal 1000°C des Reaktorheliums) wesentliche Festkörperreaktionen zu beachten, die durch Reaktion über die Gasphase induziert werden können. Weiterhin ist zu beachten, daß Verunreinigungen der Werkstoffe (z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Alkalien) die Diffusionsmechanismen sowie die Phasenbeziehungen beeinflussen können und somit Einfluß auf die Gefügeausbildung der Werkstoffe nehmen <sup>11)</sup>.

#### 4.1.1 Zusammensetzung, Herstellung und Eigenschaften der Werkstoffe

##### 4.1.1.1 Masrock ( $\text{SiO}_2$ )

Die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Modifikation des  $\text{SiO}_2$  ist der sog. trigonale Tiefquarz. Für eine Keramik ist das Verhalten beim Erhitzen von entscheidender Bedeutung; im Hinblick auf einen HTR-Einsatz sei hier nur das Verhalten im relevanten Temperaturbereich von etwa 1000°C erläutert. Oberhalb von 870°C wird der  $\alpha$ -Quarz instabil und geht ab etwa 1250°C in die Hochtemperaturform des Minerals über, den sog.  $\alpha$ -Cristobalit <sup>79)</sup>.

Die Umwandlung zu Cristobalit ist träge und aufgrund des neu gebildeten kubischen Gitters irreversibel. Der Übergang zum Cristobalit ist mit einer erheblichen Volumenzunahme von etwa 17 % verknüpft, was in einem Bauteil zu erheblichen Spannungen führt. Weiterhin nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit zu Cristobalit mit geringer werdender Korngröße zu.

Neben der Rekristallisation von amorphem  $\text{SiO}_2$  durch die Bildung von Cristobalit ist die Reduktion von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{SiO}$  bzw.  $\text{Si}$ , sowie die Reduktion von Verunreinigungen im Quarz wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{TiO}_2$  zu beachten. Diese könnte durch den geringen Sauerstoffpartialdruck im Reaktor-Helium begünstigt werden.

Der Werkstoff Masrock ( $\text{SiO}_2$ ), für den man aufgrund mehrerer kristalliner Modifikationen <sup>79)</sup> keine einheitliche Struktur angeben kann, ist ein im Schlickergußverfahren hergestellter, grobkeramischer Werkstoff. Der Hersteller dieses Werkstoffs ist die französische Firma C.E.C.-Refractaires.

In Tab. 5 sind zwei chemische Analysen <sup>80)</sup> für den Werkstoff Masrock angegeben; es handelt sich demnach um einen sehr reinen Werkstoff mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von über 99 %.

Werkstoff→	Durital E90			Durital M70			Masrock		
Oxide ↓	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88-90	86,3	88,0	72-73,8	74,5	73,5	-	0,1	0,21
SiO <sub>2</sub>	10-12	12,6	11,1	24,5-25,2	23,5	25,42	-	99,45	99,82
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,18	0,037	0,2	0,59	0,1059	-	0,33	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,12	0,0325	0,4-0,6	0,29	0,32	-	0,028	-
CaO	0,2	0,2	-	0,2	0,23	-	-	0,015	-
MgO	0,1	0,12	-	0,2	0,16	-	-	0,0018	-
MnO	-	0,0021	-	-	0,0045	-	-	0,00012	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,012	-	-	0,005	-	-	0,0008	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,029	0,2024	0,3-0,5	0,18	0,2385	-	0,074	0,007
K <sub>2</sub> O	0,1	-	-	0,4-0,6	-	0,517	-	-	0,00804
Spuren	B, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn			Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn			Ba, Zn, Be, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Y, Yb, Zr		

Tab. 5: Verschiedene chemische Analysen der untersuchten grobkeramischen Werkstoffe in % (Analyse A: Hersteller Firma Didier, Analyse B: Zentralabteilung Chemische Analyse der KFA-Jülich, Analyse C: Firma Interatom)

Die wichtigsten Werkstoffkenndaten sind in Tab. 8 am Ende des Kapitels 4.1 zusammengefaßt. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß es sich bei den Werkstoffkennwerten um Mittelwerte handelt. Aufgrund der Anisotropie der Werkstoffe und lokalen Änderungen verschiedener Parameter, können die Werkstoffdaten erheblichen Schwankungen unterliegen.

In Abb. 16 ist eine ausgewählte Probenoberfläche\* des Werkstoffs Masrock dargestellt; die groben Körner mit Durchmessern bis zu 1 mm sind gut zu erkennen. Das Feinkorn hebt sich optisch durch eine graumelierte Färbung vom Grobkorn ab. Die dunklen Felder können durch Verunreinigungen im Werkstoff entstanden sein, oder es handelt sich um Stellen mit unterstöchiometrischem SiO<sub>2</sub>. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, daß beim Glühen in O<sub>2</sub>-Atmosphäre der SiO<sub>2</sub>-Gehalt zunimmt, bzw. SiO abdampft, wenn unter Sauerstoffausschluß geglüht wird <sup>81)</sup>.

\* Für die folgenden Werkstoffe (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und feinkörniger Mullit) werden keine Schliffbilder gezeigt, da diese Werkstoffe im Verlauf der Arbeit eine untergeordnete Rolle spielen.





200μm  
|-----|

Abb. 16:  
Probenoberfläche des Werkstoffes  
Masrock

#### 4.1.1.2 Siliziumcarbid (SiC)

SiC ist ein nach dem Heißpreßverfahren (HPSC) von der Firma Elektroschmelzwerk Kempton hergestellter feinkeramischer Werkstoff. Er liegt im relevanten Temperaturbereich in der hexagonalen Hochtemperaturmodifikation ( $\alpha$ -SiC) vor und besitzt einige hervorragende Eigenschaften wie (vgl. Tab 8):

- hohe Härte
- hohe (fast in der Nähe der theoretischen) Dichte
- große Festigkeit und Kriechbeständigkeit
- gute Wärmeleitfähigkeit
- Einsatztemperatur bis 1700°C.

Eine Phasenumwandlung in das  $\beta$ -SiC ist nicht zu erwarten, da diese erst bei 2100°C eintritt. Durch den Einbau von geringen Mengen an Fremdatomen (im wesentlichen Aluminium und Titan mit Konzentrationen kleiner 3 %) erscheint das sonst farblose reine SiC fast schwarz.

#### 4.1.1.3 Siliziumnitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Bei der Siliziumnitridqualität handelt es sich um einen reaktionsgesinterten feinkeramischen Werkstoff der Firma Annawerke-Rödental. Das Siliziumnitrid tritt in einer Tieftemperaturmodifikation ( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) und ab etwa 1500°C in

der Hochtemperaturmodifikation ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) auf, so daß im Temperaturbereich um  $1000^\circ\text{C}$  keine Phasenänderungen zu erwarten sind <sup>79</sup>). Der Werkstoff  $\text{Si}_3\text{N}_4$  besitzt ebenfalls wie das  $\text{SiC}$  nur sehr geringe Mengen an Fremdelementen. In Tab. 8 sind die wesentlichen Eigenschaften des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zusammengefaßt, von denen als besondere Merkmale hervorzuheben sind:

- große Festigkeit
- gute Temperaturwechselbeständigkeit
- Einsatztemperaturen bis  $1500^\circ\text{C}$
- hohe Härte und Verschleißfestigkeit
- Korrosionsbeständigkeit gegenüber aggressiven Medien.

#### 4.1.1.4 Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  handelt es sich um einen hochreinen feinkeramischen Werkstoff der Firma Friedrichsfeld, Mannheim. Die Verunreinigungen bestehen im wesentlichen aus den Elementen Calcium, Cobalt, Magnesium, Natrium und Silizium, die in Summe eine Konzentration von 1 % nicht überschreiten.

Das Ausgangsmaterial dieses Werkstoffs wurde emulgiert, sprühgetrocknet und das entstandene Granulat in einem anschließenden Trockenpreßgang zu Formkörpern weiterverarbeitet, wobei der Porengehalt des Werkstoffs im wesentlichen von der Korngröße des Granulats bestimmt wird.

Bis zum Schmelzpunkt des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  existiert das  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) als einzige thermodynamisch stabile Phase und ist unter HTR-Bedingungen als stabil anzusehen. In alkalihaltiger Atmosphäre bzw. Alkalioxid dotiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann bei höheren Temperaturen in  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  übergehen. Verbindungen der Art:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  sind bekannt <sup>107</sup>). Damit gehört  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht in das Einstoffsystem des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ist aber für die Technologie von großer Bedeutung, da der Übergang zum  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Volumenzunahme von 25 % verbunden ist. Einer besonderen Beachtung bedürfen die oft erheblichen Schwankungen im Alkaligehalt der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe (Alkaligehalte verschiedener Chargen ein und desselben Herstellers können um den Faktor zwei und mehr variieren), insbesondere wegen des großen Diffusionskoeffizienten und der niedrigen Anregungsenergie von Na in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $1000^\circ\text{C}$  <sup>12</sup>).

Die wichtigsten Werkstoffkennwerte sind in Tab. 8 zusammengestellt.

#### 4.1.1.5 Durital M70 und Durital E90

Durital M70 und Durital E90 der Didier-Werke, Wiesbaden sind grobkeramische Werkstoffe auf der Basis von Sintermullit bzw. Schmelzmullit. Für die Interpretation der Ergebnisse sind Eigenschaften und Herstellungsverfahren von Bedeutung, über die hier kurz berichtet werden soll.

Mullit-Verbindung im Zweistoffsystem  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  entsteht beim Brand von Kaolinit in jedem Schamottstein sowie tonerdereichen Steinen. Der Kunst- bzw. synthetische Mullit besteht meist aus stückigen Massen, die ähnlich wie Schamotte durch Brechen und Mahlen gekörnt werden können. I.a. wird sehr reine kalzinierte Tonerde mit Ton (je nach gewünschten Eigenschaften mehr oder weniger rein) in einem der Mullitzusammensetzung entsprechenden Verhältnis - oder zur Verbesserung der meisten Eigenschaften mit noch höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten - gemischt, angefeuchtet und gepreßt. Anschließend erfolgt eine Sinterung in zwei Stufen bei  $600^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$ . Statt des Brennens können die Rohstoffe in gut gemischtem Zustand im Lichtbogenofen bei  $2000 - 2200^\circ\text{C}$  geschmolzen werden; es entsteht dann der sog. Schmelzmullit. Während des Brenn- oder Schmelzprozesses enthalten die meisten keramischen Produkte erhebliche Anteile an Schmelzphase, die während der Abkühlung infolge ihrer hohen Viskosität nicht kristallisiert und im Endprodukt als Glasphase mit inhomogener Elementverteilung erscheint <sup>82)</sup>.

Das Schmelzverhalten des Mullit, als der einzig im Zweistoffsystem  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (vgl. Abb. 17) auftretenden stabilen binären Verbindung, ist noch nicht ganz geklärt.

Es hat sich gezeigt, daß die Zusammensetzung des Mullit nicht konstant ist, sondern ein breiter Lösungsbereich zwischen 63- und 78-Gew%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  existiert (vgl. Abb. 17). Die Phasenzusammensetzung des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist in Tab. 6 nochmals explizit aufgelistet.

Weiterhin zeigt die Tabelle, daß die Molvolumina von  $\text{AS-}$  und  $\text{A}_3\text{S}_2$ -Mullit sich um einen Faktor drei unterscheiden.

---

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Werkstoffe kurz als M70 und E90 bezeichnet.

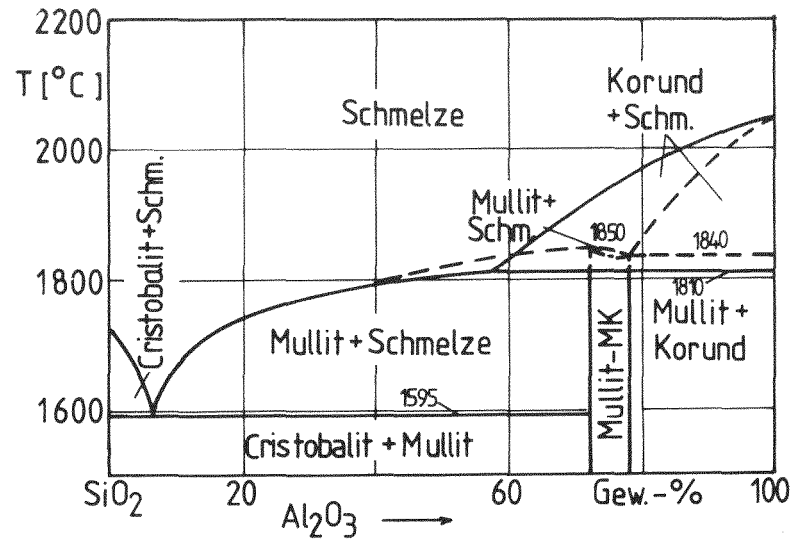


Abb. 17: System  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit inkongruent (—) oder kongruent (---) schmelzendem Mullit nach 82)

Struktur	Zusammensetzung	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{SiO}_2$ (%)	Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Therm. Ausd. Koeffizient ( $10^{-6}/\text{K}$ )	Molvolumen $V_M$ ( $\text{cm}^3/\text{Mol}$ )
Korund	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	-	3,98	9	25,62
Sillimanit (AS) Andalusit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	62,9	37,1	3,24		50,02
Mullit I ( $\text{A}_3\text{S}_2$ )	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	71,8	28,2	3,02	4	141,08
Mullit II ( $\text{A}_2\text{S}$ )	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	77,24	22,76	n.b.		
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45,9	54,1			
$\alpha$ -Cristobalit	$\text{SiO}_2$	-	100	2,32		25,899
Quarz-Glas	$\text{SiO}_2$	-	100	2,20	0,5	27,317
$\alpha$ -Quarz	$\text{SiO}_2$	-	100	2,65		22,674

Tab. 6: Phasenzusammensetzung des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  nach 83)

Nach <sup>81)</sup> soll AS-Mullit in reduzierender Atmosphäre in Gegenwart von SiO entstehen und im Temperaturbereich von 800 - 1000°C stabil sein. Konopicky <sup>81)</sup> hat einen O<sub>2</sub>-Defekt im Mullitgitter festgestellt, so daß SiO vorhanden sein muß. Im O<sub>2</sub>-Strom geglühter Mullit (1350°C) wies eine Zunahme von SiO<sub>2</sub> durch Oxydation von SiO zu SiO<sub>2</sub> auf, bzw. konnte flüchtiges SiO bei Glühungen in Luft nachgewiesen werden; Risse und Poren nach dem Glühen in Luft deuten auf eine Entgasung (flüchtiges SiO) des Mullit hin.

A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Mullit existiert in der körnigen und nadeligen Form. Die Wärmeausdehnungskurve soll nach Letort <sup>83)</sup> zwischen 1075 und 1250°C eine Anomalie aufweisen; unterhalb von 1150 bis 1200°C ist die körnige Form und oberhalb dieser Temperatur die nadelige Form stabil. Eine partielle Umwandlung von A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>- in AS-Mullit im Temperaturbereich von etwa 950°C ist mit einer erheblichen Volumenänderungen verbunden, die in einem Bauteil wesentliche Veränderungen der mechanischen Eigenschaften mit sich bringen würde.

Synthetische feuerfeste Mullite weisen höhere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte auf (vgl. Tab. 5), als der entsprechenden Mullitzusammensetzung zukommt, so daß zusätzlich freie  $\alpha$ -Tonerde existiert. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ist die  $\alpha$ -Tonerde im entsprechenden Temperaturbereich stabil; vom mechanischen Standpunkt aus ist jedoch zu beachten, daß der Ausdehnungskoeffizient von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doppelt so groß ist wie der des Mullits <sup>79)</sup>. Die bei Temperaturwechseln zwischen den Phasen entstehenden Eigenspannungen erzeugen Mikrorisse bzw. lassen vorhandene wachsen.

Abb. 18 zeigt ein Schliffbild des Sintermullits M70. Der Werkstoff weist unterschiedliche Kristallitgrößen auf, von denen ein Teil kryptokristallin ist.



Abb. 18:  
Probenoberfläche des Werkstoffes  
Durital M70

Die groben Körner - bis maximal 3,2 mm Durchmesser - bestehen fast ausschließlich aus Mullit und sind in die mullitreiche glashaltige Matrix gut eingebunden. Das Gefüge ist homogen, jedoch wird eine Textur nicht ausgeschlossen. Der gleichmäßig strukturierte Feinkornanteil mit Korngrößen  $\leq 100 \mu\text{m}$  besteht vorwiegend aus gemahlenem Mullit, wenig Korund und geringen Binderanteilen. Nach Herstellerangaben besteht der Werkstoff aus 90 % Mullit, 5 % Korund und weniger als 10 % Glasphase; der Anteil an groben und feinen Körnern ist etwa identisch. Die zusätzlich in Tab. 5 aufgeführten Verunreinigungen (wenige Prozent) stammen vorwiegend aus dem für die Mullitbildung notwendigen Ton; die Tonerde ist i.a. sehr rein. In Tab. 7 ist ein Beispiel für die typische Zusammensetzung eines Tones - i.a. Kaoline - angegeben.

Oxid	Anteile in %	Oxid	Anteile in %
SiO <sub>2</sub>	35 - 45	MgO	0,05 - 25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 35	K <sub>2</sub> O	0,1 - 6
TiO <sub>2</sub>	0,3	Na <sub>2</sub> O	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 - 10	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5 - 25
CaO	0,1 - 2	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1 - 15

Tab. 7:

Charakteristische Analyse eines Tonminerals nach 79)

Für spezielle Verwendungszwecke, bzw. zur Erzielung bestimmter Eigenschaften werden diese Tonminerale weiter gereinigt.

Die wichtigsten Werkstoffdaten des M70 sind in Tab. 8 zusammengefaßt; besonders auffällig ist die geringe Wärmeleitfähigkeit, was auf einen geeigneten Isolierwerkstoff schließen läßt.

Der durch einen Schmelzprozeß (Schmelzmullit) entstandene Werkstoff E90 besitzt die gleichen Korngrößen und Kornverteilungen wie M70. Ein Schliffbild des Werkstoffs E90 ist in Abb. 19 dargestellt.

Sie zeigt, daß in einer feinkörnigen Mullit- und Korund-Matrix große Mullite und Korunde eingebettet sind. Vorwiegend bestehen allerdings die großen Körner aus Mullit und die feinen aus Korund. Der Mullit liegt sowohl als Bindephase im feinkörnigen Korund vor, bildet aber auch vereinzelt Agglomerate aus stengeligen Kristallen. Das Gefüge ist nicht homogen und texturfrei.

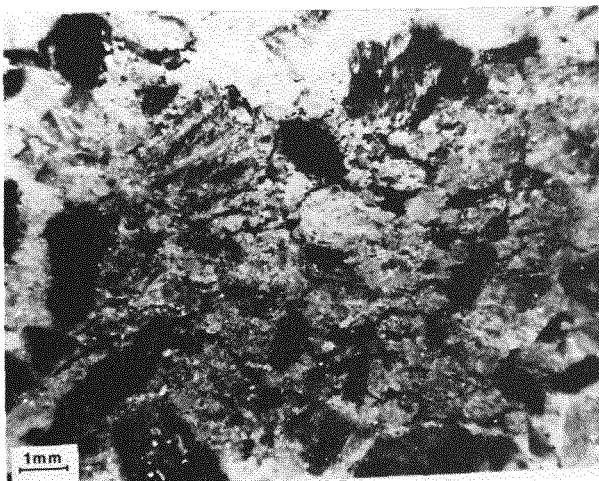


Abb. 19:

Probenoberfläche des Werkstoffes Durital E90

Aus Tab. 5 erkennt man, daß sich die Mineralzusammensetzung gegenüber der des M70 stark unterscheidet; der Hersteller gibt 55 % Korund, 33-38 % Mullit und nur 5-7 % Glasphase an.

Aus der Tabelle der wichtigsten Werkstoffkenndaten (Tab. 8) erkennt man einen niedrigen E-Modul in Verbindung mit einer geringen Biegebruchfestigkeit; dieses läßt im Gegensatz zum M70 auf eine schwache Matrixbindung der Körner schließen. Dadurch dürfte die chemische- und Gefügestabilität ungünstig beeinflußt werden.

Werkstoffe	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Korngröße (µm)	Porosität (%)	E-Modul (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )	Härte (GPa)	WL (W/mK)	spez. Wärme (kJ/kgK)	therm. Ausd. (10 <sup>-6</sup> /K) 0-1000°C	σ <sub>Druck</sub> (MPa)	σ <sub>Biege</sub> (MPa)
SiO <sub>2</sub>	1,93	90-1500	12,3	35	0,61	11,4	n.b.	n.b.	n.b.	400 (RT)	20 (RT)
SiC	3,2	2,8-4	0,5	420	5,26	22	20-25 (1000°C)	n.b.	4,1	n.b.	300 (RT) 400 (700°C) 500 (1000°C)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,4	n.b.	24	153	2,18	5,3	n.b.	n.b.	3,0	n.b.	n.b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,13	2	21,4	196	2,55	8,2	↓	↓			
M70	2,55	90-3000	17	60	0,88-1,43	n.b.	2,55 (400°C) 2,4 (700°C) 2,5 (1100°C)	0,98 1,06 1,11	9	81 (RT) 70 (700°C) 70 (1000°C)	21,1 (RT)
E90	2,85	90-3000	18	30	0,74-1,02	n.b.	2,3 (400°C) 1,8 (700°C) 1,7 (1100°C)	0,98 1,06 1,11	8	86 (RT) 76 (700°C) 48 (1000°C)	9,2 (RT)

Tab. 8: Werkstoffkenndaten grob- und feinkeramischer Werkstoffe



#### 4.1.1.6 Feinkörnige Mullit-Werkstoffe

Zu den grobkeramischen Mullitwerkstoffen wurden zusätzlich zehn feinkörnige Mullitproben mit verschiedenen Verhältnissen von  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  im Bereich von 1:1 bis 3:1 eingesetzt, welche vom MPI-Stuttgart zur Verfügung gestellt wurden. Die Werkstoffe sind durch Reaktionssintern von  $\text{ZrSiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern hergestellt worden und enthalten somit dispersverteilte  $\text{ZrO}_2$ -Ausscheidungen in nm-Bereichen innerhalb einer homogenen Mullit-Matrix.

Die Bezeichnungen der Proben und die wenigen bekannten Werkstoffkenndaten sind in der Tab. 9 aufgeführt; eine chemische Analyse der Qualitäten existiert nicht.

Probenbezeichnung	W044	W048	W075	W077	W078	W079	W082	W083	W087	C1/J
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Verhältnis der Gew-%	1,55	1,11	1,75	1,75	1,75	1,79	1,75	1,75	1,75	1,55
Mahlzeit (h)	4	4	4	1	2	4	2	4	4	6
Sinterzeit (h)	0,5	4	0,5	1	1	1	4	4	2	n.b.
Sintertemperatur (°C)	1575	1575	1550	1550	1550	1550	1550	1550	1550	n.b.

Tab. 9: Werkstoffkenndaten und Probenbezeichnung der feinmullitischen Werkstoffe

#### 4.1.2 Anlieferungszustand der Werkstoffe und Probenvorbereitung

Alle Proben wurden aus anderen Untersuchungsprogrammen übernommen. Bei den feinkeramischen Werkstoffen und Masrock handelt es sich ausschließlich um Vierpunkt-Biegeproben mit den Abmessungen 4 x 8 x 83 mm.

Die Durital-Proben sind durchweg CT-Proben mit den Abmessungen 40 x 10 x 3 mm.

Die feinmullitischen Werkstoffe sind Reststücke eines umfangreichen Untersuchungsprogrammes im MPI-Stuttgart. Die Proben haben Abmessungen von etwa 15 x 7 x 1 mm.

Eine spezielle Probenvorbereitung war nicht notwendig; für verschiedene Untersuchungen wurden die Proben lediglich in etwa 4 cm lange Stücke geschnitten und im Ultraschallbad mit Aceton oder Alkohol gereinigt.

Das Polieren der Proben - nur für die Analyse von polierten Durital- und Masrock-Proben - erfolgte kontinuierlich mit der Hand auf einer Diamantscheibe der Körnung 45  $\mu\text{m}$ ; anschließend wurden die Proben mit Tonerde der Körnung 5  $\mu\text{m}$  feinpoliert. Im Ultraschallbad wurden Poliermittelrückstände aus den Poren entfernt.

Für die Bruchflächenanalyse der Masrock- und Durital-Proben wurden die gebrochenen Vierpunkt-Biegeproben bzw. die "zerrissenen" CT-Proben verwendet.

Alle Proben einer Qualität entstammen jeweils derselben Charge, um herstellungsbedingte Einflüsse direkt zu vermeiden.

#### 4.1.3 Auslagerung in HTR-Testhelium

Masrock, Durital und die feinkullitischen Werkstoffe wurden zusätzlich in HTR-Testhelium 1330 h ausgelagert und jeweils vor und nach der Auslagerung analysiert. Die Auslagerung erfolgte in Quarzglasloops bei etwa 950°C und geringem Überdruck gegenüber dem Umgebungsdruck. Die Gasatmosphäre besteht hauptsächlich aus Helium mit geringen Verunreinigungen von Gasen im vpm-Bereich (vgl. Tab. 10). Zur Befeuchtung wurde das Gas bei -83°C über Eis geleitet; die Kontrolle der Feuchte bzw. der Verunreinigungen erfolgte durch Meßfühler bzw. Gaschromatographen vor und hinter den Loops. Der Gasdurchfluß betrug 10 l/h, was einer Geschwindigkeit von 2 cm/min entspricht.

Verunreinigung	Gasanteil in Helium
H <sub>2</sub>	500 vpm
O <sub>2</sub>	6 vpm
N <sub>2</sub>	6 vpm
CH <sub>4</sub>	24 vpm
CO	16 vpm
H <sub>2</sub> O	1 vpm

Tab. 10: Dotierungen des HTR-Testheliums

Frühere Auslagerungen in HTR-Testhelium haben nach etwa 500 h eine Graufärbung der Durital-Proben gezeigt, die allerdings nicht quantifiziert werden konnte.

#### 4.2 Elektrodenmaterial der Hilfsfunkenstrecke

Für die Hilfsfunkenstrecke wurden ausschließlich Graphitelektroden der Firma Ringsdorff mit der Bezeichnung RW0949T eingesetzt. Es handelt sich um beidseitig angespitzte (50 mm Länge und 5 mm Durchmesser) nachgereinigte Elektroden mit sehr geringen Verunreinigungen (Tab. 11).

Elemente	Verunreinigung (ppm)	Elemente	Verunreinigung (ppm)
B	0,01	Mg	0,005
Ca	0,01	Si	0,1
Cu	0,01	Ti	0,02
Fe	0,04	V	0,01

Tab. 11: Herstellerangaben über Verunreinigungen der Elektroden RW0949T

Da für alle analysierten Werkstoffe das Element Kohlenstoff keine Rolle spielt, erschien der Einsatz von hochreinen Graphitelektroden als ideal.

### 5. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND ERGEBNISSE

#### 5.1 Bedingungen für die Laserlokalanalyse im Kornbereich

Wie schon in der Aufgabenstellung näher ausgeführt sollte mit Hilfe der Laser-Lokal-Analyse ein Verfahren entwickelt werden, das erlaubt, Elementab- bzw. Elementanreicherungen im Bereich eines Kornes nachzuweisen.

Die Wahl dieses Verfahrens war mit zwei gegenläufigen Bedingungen verknüpft. Zum einen mußte so viel Material verdampft werden, daß eine gute Nachweisbarkeit der zu analysierenden Elemente gegeben war, und zum anderen sollte die Materialverdampfung innerhalb eines Kornes stattfinden, um nicht einen integralen Wert über eine Anzahl von Körnern zu erhalten.

Für diese zwei Postulate war eine Optimierung der elektrischen und optischen Parameter des Lasers, der elektrischen Parameter der Funkenstrecke und der optischen Parameter der peripheren Geräte, wie Spektrograph und Linsensystem, erforderlich.

## 5.2 Analyse feinkeramischer Werkstoffe

### 5.2.1 Materialverdampfung mit Hilfe des Laserstrahls

Die eingesetzten feinkeramischen Werkstoffe  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden zuerst im Hinblick auf ihr Verdampfungsverhalten untersucht. Für eine spätere quantitative Analyse ist ein homogenes Verdampfen der Werkstoffe notwendig; die Untersuchung des Verdampfungsmechanismus erschien um so wichtiger, da von einigen Autoren (vgl. Kap. 2.2.3.1) die Versprühung von Schmelztropfen und anderen, auf inhomogene Verdampfung hindeutende Mechanismen beobachtet wurden. In diesem Sinne, und im Hinblick auf eine Optimierung der Nachweisbarkeit der zu analysierenden Elemente bei möglichst geringer Verdampfungsmenge, wurden die während der Probenverdampfung entstehenden Plasmenwolken bei verschiedenen Parametern mit Hilfe integraler Photographie dokumentiert. Als verschiedene Parameter galten die Spannung der Blitzlampe (2,0 KV bis 1,2 KV in Schritten von 0,1 KV), die Kapazität und Induktivität des Kondensators (drei Kombinationen: 508  $\mu\text{F}$ /127  $\mu\text{H}$ ; 381  $\mu\text{F}$ /127  $\mu\text{H}$ ; 254  $\mu\text{F}$ /63  $\mu\text{H}$ ), sowie die zur Fokussierung des Laserstrahls vorgesehenen Objektive (Planachromat 16 x 0,2 und Spiegellinse 40 x 0,5).

Abb. 20 zeigt für die Werkstoffe  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Plasmenwolken unter verschiedenen Bedingungen (A1, A2.....E1, E2), wobei die Indizierungen folgende Parameterkombinationen darstellen (vgl. Tab. 12).

Bed.	Blitzlampenspannung $U_L$ in KV	Kapazität $C_L$ in $\mu\text{F}$	Induktivität $L_L$ in $\mu\text{H}$	Objektiv
A 1	2,0	508	127	16 x 0,2
A 2	2,0	508	127	40 x 0,5
B 1	1,6	508	127	16 x 0,2
B 2	1,6	508	127	40 x 0,5
C 1	2,0	381	127	16 x 0,2
C 2	2,0	381	127	40 x 0,5
D 1	1,6	381	127	16 x 0,2
D 2	1,6	381	127	40 x 0,5
E 1	2,0	254	63	16 x 0,2
E 2	2,0	254	63	40 x 0,5

Tab. 12: Variation der Parameter zur Analyse des Verdampfungsmechanismus

Verwendet man für die Kombination E1 bzw. E2 eine Blitzlampenspannung von 1,6 KV, so reicht das entstandene Plasma für eine meßbare Belichtung des Films nicht mehr aus.

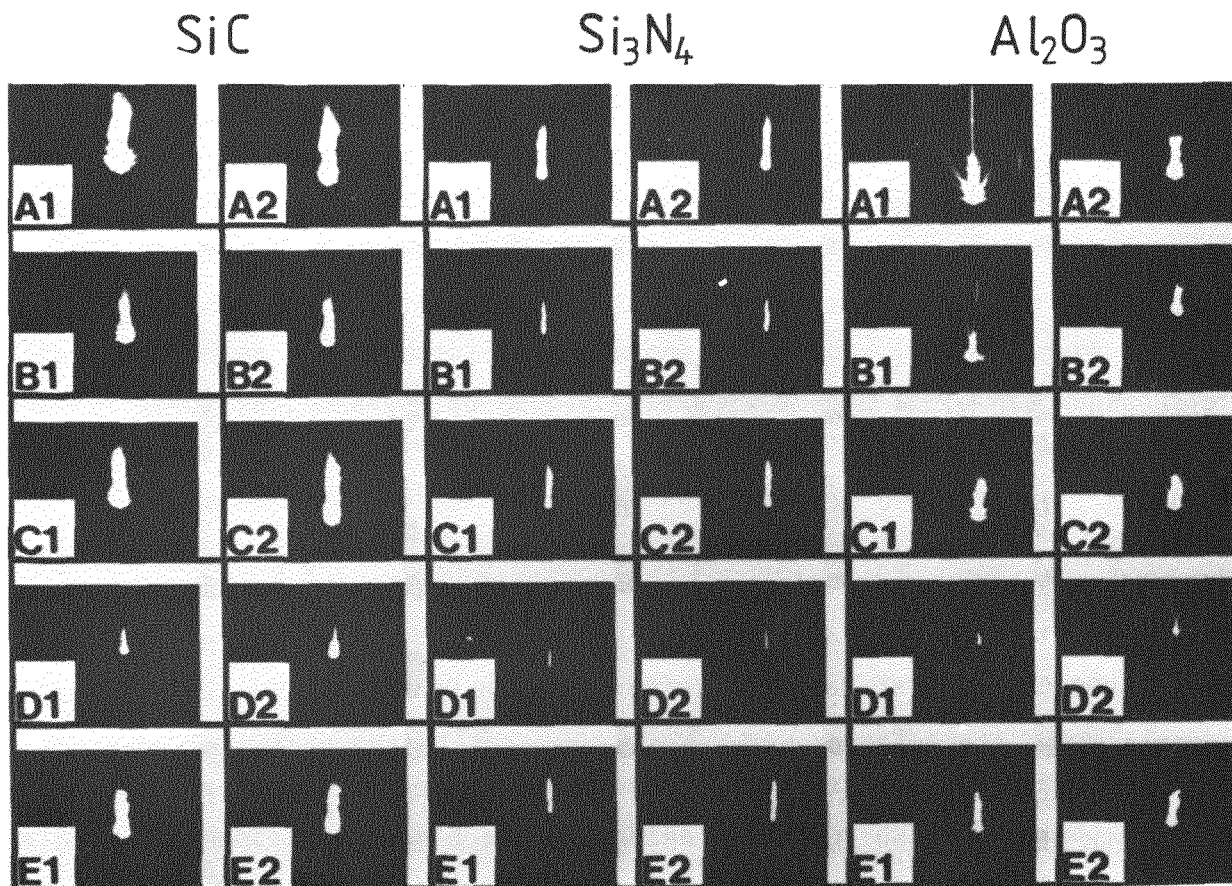


Abb. 20: Durch Laserstrahl erzeugte Plasmenwolken verschiedener keramischer Materialien, bei unterschiedlichen Laserenergien (Vergr.: 2 x)

Beim Werkstoff SiC entsteht unter Aufbringung einer maximalen Laserenergie (Kombination A1 und A2) eine Plasmawolke mit etwa 6 bis 7 mm Höhe und einem Durchmesser von etwa 1,5 bis 2 mm. Vergleicht man die Kombinationen A1 und A2 miteinander, so erzeugt das Spiegellinsenobjektiv eine etwas schlankere Plasmawolke als das Planachromat-Objektiv. Dieser Effekt ist bei allen anderen Kombinationen der elektrischen Parameter des Lasers zu beobachten. Weiterhin ist zu erkennen, daß eine Verringerung der Blitzlampenspannung, bei sonst identischen Parametern, eine starke Verkleinerung des Plasmas zur Folge hat (vgl. A1-B1, A2-B2 bzw. C1-D1, C2-D2). Reduziert man die Blitzlampenspannung bei der Kondensatoreinstellung 508  $\mu$ F/127  $\mu$ H von 2,0 KV auf 1,6 KV, so verringert sich die Plasmagröße sowohl in der Höhe als auch in der Breite um etwa einen Faktor zwei (vgl. A1-B1 bzw. A2-B2). Die gleiche Reduzierung der Blitzlampenspannung bei der Kondensatoreinstellung 381  $\mu$ F/127  $\mu$ H verringert die Plasmagröße in Höhe und Breite um einen Faktor 4 bis 5 (vgl. C1-D1 bzw. C2-D2). Ähnliche Aussagen kann man treffen, wenn die Daten des Kondensators bei gleichbleibender Blitzlampenspannung geändert

werden (z.B. von 508  $\mu\text{F}/127 \mu\text{H}$  auf 381  $\mu\text{F}/127 \mu\text{H}$ ). Bei einer Blitzlampenspannung von 2 KV ruft eine Änderung der Kondensatoreinstellungen eine relativ geringere Verkleinerung der Plasmagröße hervor als bei einer Blitzlampenspannung von 1,6 KV (vgl. A1-C1 bzw. A2-C2).

Die Energiegleichung des Laserstrahls für die Inputenergie zeigt,

$$E_L = \frac{1}{2} U_L^2 \cdot C_L \quad (29)$$

daß eine Änderung der Blitzlampenspannung einen größeren Einfluß auf die Energie des Laserstrahls und somit auf die Plasmagröße ausübt als eine Änderung der Kapazität des Kondensators um den gleichen Faktor.

Weiterhin erkennt man für SiC kaum ein Verspritzen des Materials unter Laserbeschuß; lediglich unter der höchsten Laserenergie ist bei intensiver Betrachtung ein äußerst geringes Versprühen von Probenmaterial zu erkennen.

Im Vorgriff auf das Kapitel der Funkenoptimierung erscheint es ratsam, die Plasmenmitte zusätzlich von außen anzuregen, da hier die Plasmen die größte Dichte zu besitzen scheinen.

In weiteren Untersuchungen konnte eine gute Reproduzierbarkeit der Plasmenwolken bei allen genannten Kombinationen der Parameter nachgewiesen werden; eine bessere Reproduzierbarkeit der durch das Planachromat-Objektiv entstandenen Plasmen, wie sie Peuser <sup>34)</sup> an Graphit beobachtet hat, ist nicht zu erkennen. Außerdem erhielt Peuser mit einem Spiegellinsenobjektiv kürzere und breitere Plasmen als mit dem Planachromat-Objektiv; an SiC konnte dagegen ein umgekehrter Effekt beobachtet werden.

Für den Werkstoff  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wurden in gleicher Weise die durch Laserbeschuß entstandenen Plasmenwolken photographisch registriert. Im Gegensatz zum SiC entstehen äußerst schlanke Plasmenwolken, die bei maximaler Laserenergiezufuhr eine Höhe von etwa 5 mm und eine Breite von etwa 1 mm erreichen. Ein Versprühen des Materials ist in keinem Fall zu beobachten.

In bezug auf die Wahl der Blitzlampenspannung, der Einstellungen am Kondensator und der Objektive, treffen genau die gleichen Aussagen wie für den Werkstoff SiC zu.

Die Reproduzierbarkeit der Plasmenwolken des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist äußerst gut.

Der Werkstoff  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt gegenüber den anderen genannten Werkstoffen ein unterschiedliches Verdampfungsverhalten.

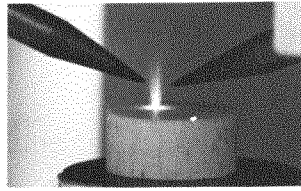
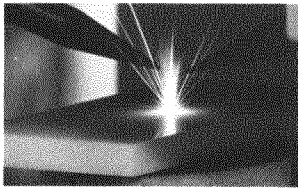
Die Größe der Plasmenwolken und deren Verhältnisse untereinander sind wie bei den vorangegangenen Materialien von der aufgebrachten Laserenergie abhängig (Blitzlampenspannung und Kapazität der Kondensatorbatterie); allerdings ist hier ein erheblicher Anteil an versprühtem Material zu erkennen. Dieses Versprühen von Materialteilchen- oder tröpfchen ist besonders bei hohen Blitzlampenspannungen zu beobachten, woraus eine schlechte Reproduzierbarkeit bei hohen Laserenergien folgt. Bei der Wahl des Planachromaten scheint ein Versprühen des Materials eher gegeben als beim Spiegellinsenobjektiv; außerdem ist ein Schlankerwerden der Plasmenwolken durch Wahl des Spiegellinsenobjektivs nicht mehr zu beobachten. Es entstehen jetzt ähnliche Verhältnisse, wie sie Peuser <sup>34)</sup> an Graphit beobachtet hat.

Daraus kann folgender Schluß gezogen werden: wird Material mit Hilfe eines Laserstrahls verdampft, so erzeugt ein Spiegellinsenobjektiv schlankere Plasmenwolken als ein Planachromat-Objektiv, falls es sich um Werkstoffe handelt, bei denen kein Material während der Verdampfung auch noch versprüht wird (z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$ ). Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn es sich um Materialien handelt, bei denen zusätzlich Schmelztröpfchen bzw. glühende feste Teilchen versprüht werden (z.B. Graphit oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

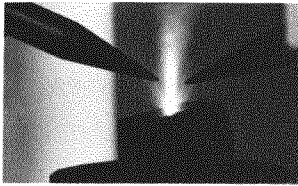
Das Versprühen der Materialteilchen- bzw. Tröpfchen könnte folgendermaßen erklärt werden: durch Wärmeleitung und divergierende Laserstrahlung wird die Probe am Rand des Verdampfungskraters in der Weise aufgeheizt, daß thermische Spannungen glühende Materialteilchen aus dem Gefüge herausreißen. Die mit sehr hoher Geschwindigkeit entweichende Plasmawolke reißt dann diese Teilchen mit. Voraussetzung für diese Erklärung ist die Divergenz des Laserstrahls, die nach Gl. (27) inhärent ist, sowie ein lockeres Gefüge des Werkstoffs.

Binderlose  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Preßlinge haben gezeigt, daß die Materialversprühung um so größer ist, je lockerer das Gefüge ist. Hierzu wird in Abb. 21 der Verdampfungsprozeß an vier verschiedenen Keramiken gegenübergestellt; die binderlosen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Preßlinge weisen die mit Abstand größten Mengen an versprühtem Material auf.

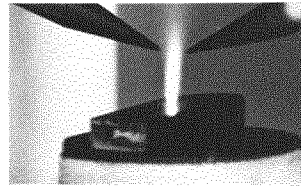




Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Preßlinge



SiC



Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Abb. 21:

Verdampfungsprozeß unterschiedlicher keramischer Werkstoffe

Objektiv: Planachromat 16 x 0,2

Laser:  $U_L = 2 \text{ KV}$

$C_L = 508 \text{ ,}\mu\text{F}$

$L_L = 127 \text{ ,}\mu\text{H}$

Vergleicht man weiterhin die nach Laserbeschuß entstandenen Krater, so zeigt sich beim Werkstoff Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ein glatter sauberer Kraterrand (vgl. Abb. 22 a), bzw. relativ gleichmäßig abgedampfte Kraterinnenflächen (vgl. Abb. 22 b). Für den Werkstoff Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erkennt man an den Kraterrändern erkaltete Materialteilchen (Abb. 22 c), bzw. in der Rasteraufnahme des Krateranschliffes Stellen, an denen Materialteilchen herausgeschleudert worden sind (vgl. Abb. 22 d).

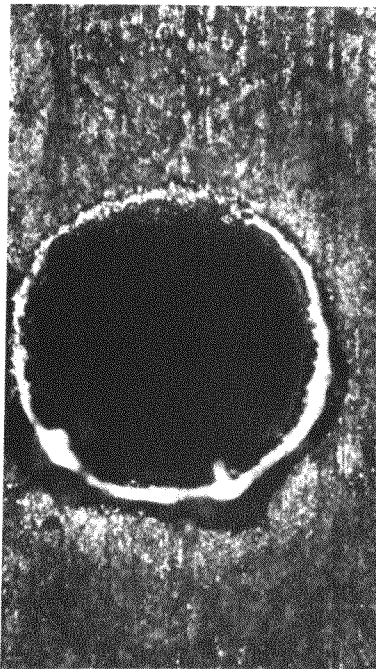


Abb. 22a:

Krateroberfläche des Werkstoffs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Vergr. 200 x)

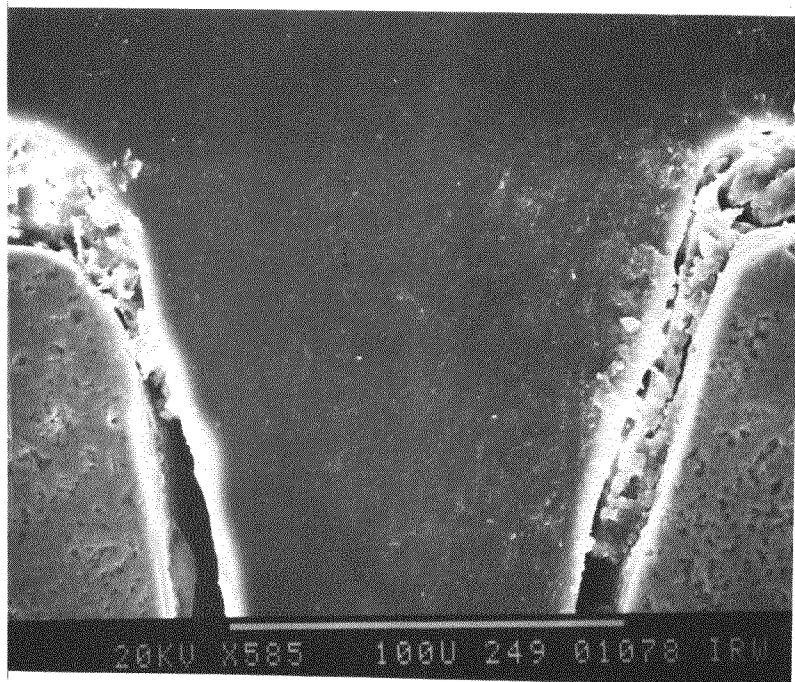


Abb. 22b:

Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Werkstoffs Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

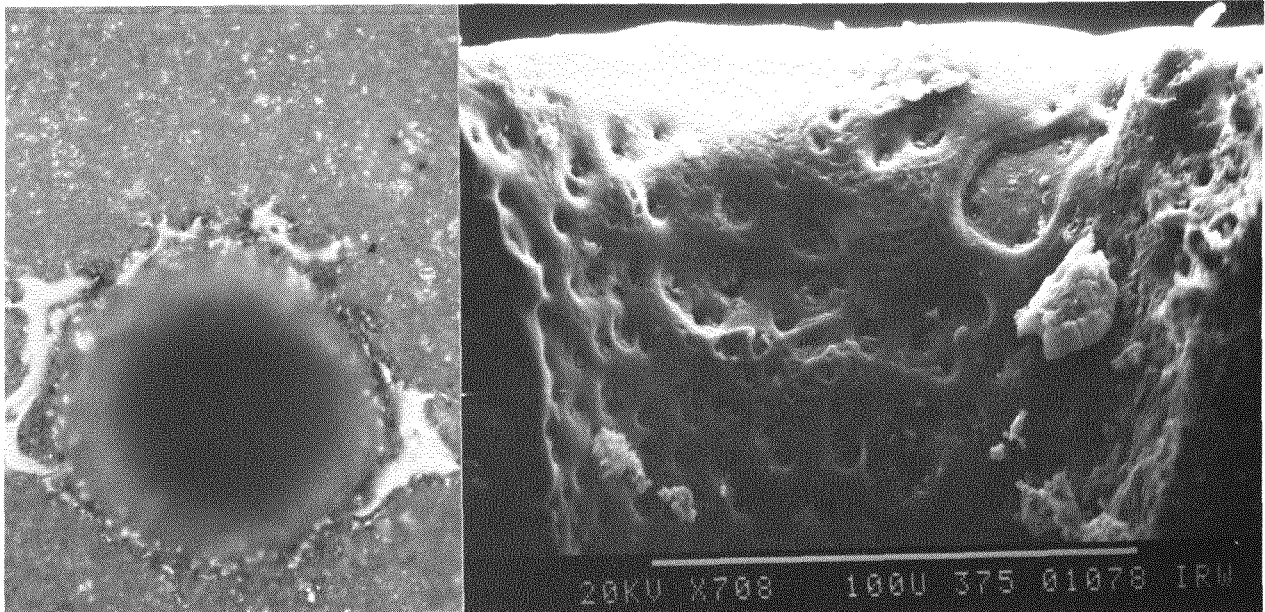


Abb. 22 c:  
Krateroberfläche des  
Werkstoffs  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
(Vergr.  $200 \times$ )

Abb. 22 d:  
Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Werkstoffs  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$

Bedingungen  $U_L = 1,8 \text{ KV}$   $C_L = 508, \mu\text{F}$   $L_L = 127, \mu\text{H}$   
(Abb. 22a-22d) Objektiv: Planachromat  $16 \times 0,2$

#### 5.2.1.1 Kraterdimensionen

Kapitel 5.2.1 hat gezeigt, daß die Größe des erzeugten Plasmas von der Laserenergie (Spannung der Blitzlampe und Kapazität des Kondensators), vom zeitlichen Verlauf der Laserentladung (Induktivität und Kapazität des Kondensators) und von der Wahl des Fokussierungsobjektivs abhängig ist.

Dementsprechend wurden ähnliche Vermutungen für die Dimensionen der Krater (Kraterform, -durchmesser und -tiefe) angestellt. Hierzu sind die Durchmesser und Tiefen der Krater in Abhängigkeit von den o.g. Parametern ausgemessen worden. Die Durchmesser der Krater wurden mit Hilfe eines im Okular befindlichen Maßstabes ausgemessen. Die Kratertiefen ergeben sich aus der Differenz des Feintriebes (Mikrometerschraube) der Objektive bei Fokussierung an der Probenoberfläche und der Fokussierung am Kraterboden.

In Abb. 23 sind die Kraterdurchmesser und die Kratertiefen für den Werkstoff  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Blitzlampenspannung bei unterschiedlichen Kondensatoreinstellungen dargestellt.

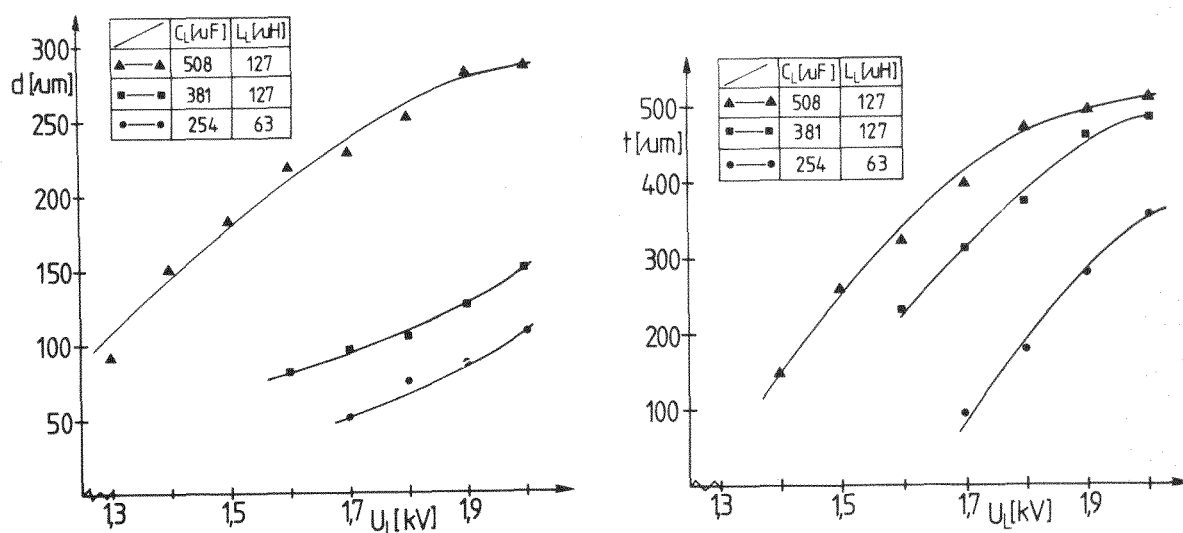


Abb. 23: Kraterdurchmesser  $d$  und Kratertiefen  $t$  in Abhängigkeit von der Blitzlampenspannung  $U_L$   
(Werkstoff:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Objektiv: Planachromat 16 x 0,2)

Bei der Wahl der Kombinationen von Kapazität und Induktivität wurden nur die vom Hersteller empfohlenen gewählt, um eine Beschädigung der Blitzlampe zu vermeiden. Die Blitzlampenspannung wurde jeweils so weit reduziert, bis kein ausmeßbarer Krater mehr erzeugt wurde. Die aufgetragenen Ergebnisse für die Kraterdurchmesser und -tiefen stellen Mittelwerte aus jeweils 15 Einzelmessungen dar - dies gilt ebenfalls für die Darstellungen in den Abbildungen 24 bis 26 -. Aus Abb. 23 ist ersichtlich, daß der Durchmesser und die Tiefe mit steigender Blitzlampenspannung bei sonst gleichbleibenden Parametern ansteigt, wobei die Tiefe in stärkerem Maße von der Blitzlampenspannung abhängig ist. Weiterhin ist bei konstanter Blitzlampenspannung ein Ansteigen der Kraterdurchmesser und -tiefen mit zunehmender Kapazität zu beobachten. Im Falle der maximalen Kapazität von 508  $\mu\text{F}$  zeigt sich sowohl für die Kratertiefe als auch für den Kraterdurchmesser ein verstärkt asymptotischer Verlauf der Kurve mit zunehmender Blitzlampenspannung. Dies könnte auf verstärkte Strahlungsabsorption an der Innenfläche der Krater mit zunehmender Kraterdimension zurückzuführen sein. In bezug auf die Kratertiefen bestätigt sich die Energiegleichung des Laserstrahls (vgl. Gl. (29)) dahingehend, daß eine Erhöhung der Blitzlampenspannung um einen bestimmten Faktor einen größeren Einfluß auf die Kratertiefen ausübt, als die Erhöhung der Kapazität um den selben Faktor. Für die Kraterdurchmesser kann diese Feststellung nicht getroffen werden; die Kurve für die Kondensatoreinstellung 508  $\mu\text{F}$ /127  $\mu\text{H}$  liegt zu hoch, respektive die anderen

beiden Kurven zu niedrig. Entgegen der o.g. Energiegleichung des Laserstrahls hat jetzt die Kapazität einen größeren Einfluß auf die Kraterdurchmesser als die Blitzlampenspannung. Bei den Werkstoffen SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist diese Anomalie nicht aufgetreten, so daß die Begründung vielleicht in der stark reflektierenden Oberfläche des Aluminiumoxids zu suchen ist. Demnach müßten dann Laserstrahlen geringerer Kapazität stärker reflektiert werden als Strahlen mit höherer Kapazität.

Nach Abb. 23 ergeben sich für den Werkstoff  $\text{Al}_2\text{O}_3$  maximale Kraterdurchmesser von etwa 290  $\mu\text{m}$  und maximale Kratertiefen von etwa 500  $\mu\text{m}$ . Die geringsten meßbaren Kraterdurchmesser bzw. Kratertiefen betragen 50  $\mu\text{m}$  bzw. 100  $\mu\text{m}$ . Wie zu erwarten, wurden diese extremen Werte bei maximaler Blitzlampenspannung und maximaler Kapazität, respektive bei minimaler Einstellung dieser Parameter, erzielt.

In Abb. 24 sind die Ergebnisse der Krateranalysen für den Werkstoff SiC dargestellt.

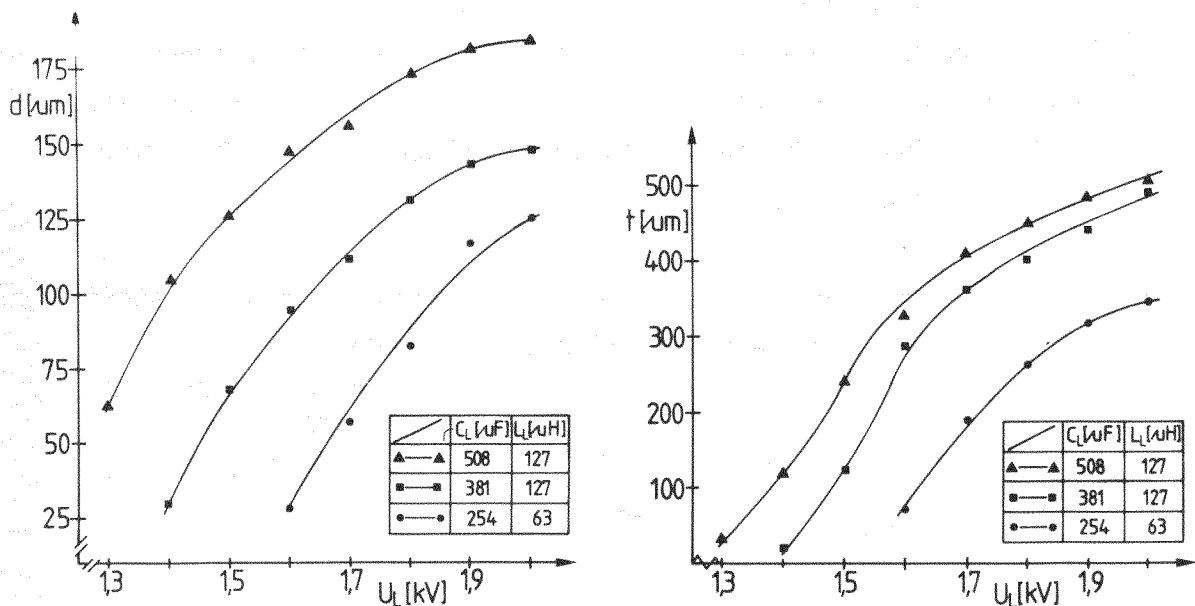


Abb. 24: Kraterdurchmesser  $d$  und Kratertiefe  $t$  in Abhängigkeit von der Blitzlampenspannung  $U_L$   
(Werkstoff: SiC Objektiv: Planachromat 16 x 0,2)

Für SiC ergibt sich sowohl für die Kraterdurchmesser, als auch für die Kratertiefen ein Verlauf gemäß der Gl. (29) für die Laserstrahlenenergie, so daß eine Erhöhung der Blitzlampenspannung einen stärkeren Einfluß auf die Kraterdimensionen ausübt, als die Erhöhung der Kapazität um den gleichen Faktor.

Für die Kraterdurchmesser ergeben sich die extremen Werte zu 185  $\mu\text{m}$  bzw. 30  $\mu\text{m}$ ; für die Kratertiefen zu 500  $\mu\text{m}$  bzw. 20  $\mu\text{m}$ . Diese Werte werden bei maximaler, bzw. minimaler Energie des Laserstrahls erzeugt.

Vergleicht man die Kraterdurchmesser der Werkstoffe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiC}$  miteinander, ergeben sich für die Kondensatoreinstellungen 381  $\mu\text{F}$ /127  $\mu\text{H}$  und 254  $\mu\text{F}$ /63  $\mu\text{H}$  ähnliche Verläufe; die Kondensatoreinstellung 508  $\mu\text{F}$ /127  $\mu\text{H}$  zeigt für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Durchmesserwerte, die etwa um den Faktor 1,5 höher liegen als beim  $\text{SiC}$ .

Für den Werkstoff  $\text{Si}_3\text{N}_4$  werden die Ergebnisse nicht explizit dargestellt, weil sich etwa dem  $\text{SiC}$  identische Kurvenverläufe ergeben.

Die extremen Werte für die Kraterdurchmesser betragen 195  $\mu\text{m}$ , bzw. 50  $\mu\text{m}$  und für die Kratertiefen 640  $\mu\text{m}$ , bzw. 80  $\mu\text{m}$ . Beim  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist auffallend, daß die Kratertiefen in bezug auf die Durchmesserwerte, gegenüber den anderen beiden Werkstoffen, überproportional große Werte annehmen, was auf eine spitze Kraterform schließen läßt. Dies wird anhand der Abb. 27 im folgenden Kapitel bestätigt.

In gleicher Weise wurden die Kraterdurchmesser und -tiefen der Werkstoffe bei Verwendung des Spiegellinsenobjektivs ermittelt, da aufgrund der kürzeren Brennweite dieses Objektivs kleinere Einschußkrater zu erwarten waren.

Für die lokale Analyse kleinster Inhomogenitäten ist eine Minimierung der Einschußkrater von großer Bedeutung.

In Abb. 25 sind die Kraterdurchmesser und -tiefen für den Werkstoff  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei verschiedenen Parametern der Blitzlampe aufgetragen.

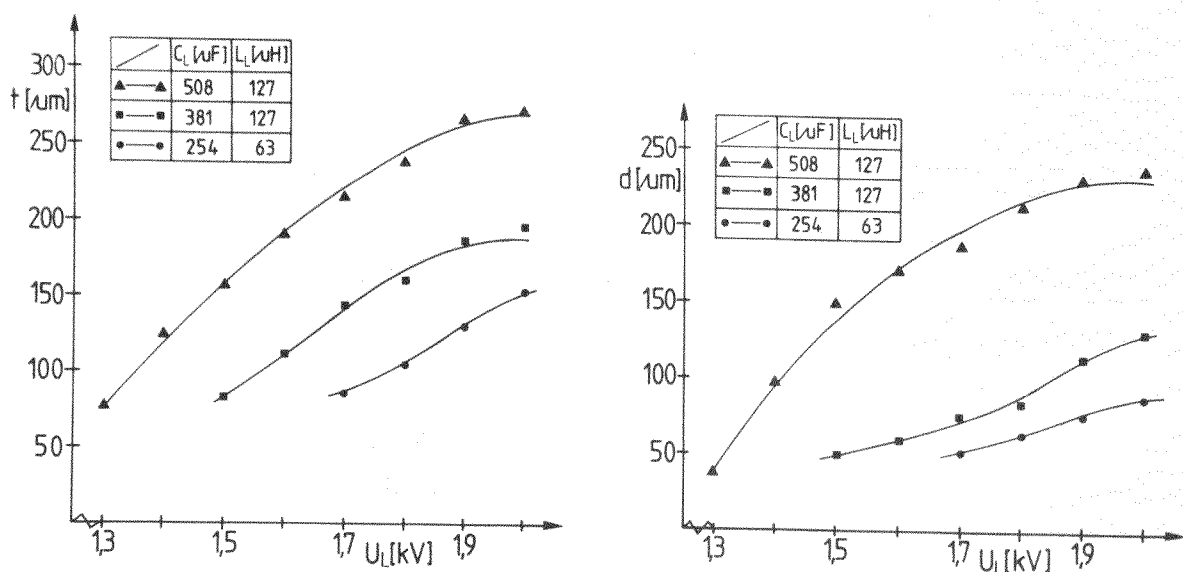


Abb. 25: Kraterdurchmesser  $d$  und Kratertiefe  $t$  in Abhängigkeit von der Blitzlampenspannung  $U_L$   
(Werkstoff:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Objektiv: Spiegellinse 40 x 0,5)

Die Kurven der Kratertiefen, als auch die der Kraterdurchmesser zeigen ähnliche Verläufe wie bei der Verwendung des Planachromaten 16 x 0,2. Beim Durchmesser tritt wiederum die schon genannte Anomalie bei höchster Kapazität auf.

Weiterhin sind die erzielten Werte für die Kratertiefen und Kraterdurchmesser erheblich kleiner als beim Planachromaten 16 x 0,2.

Die extremen Werte des Kraterdurchmessers betragen jetzt 240  $\mu\text{m}$ , bzw. 40  $\mu\text{m}$ ; für die Kratertiefen 270  $\mu\text{m}$  und 75  $\mu\text{m}$ . Diese Werte wurden ebenfalls bei extremen Laserenergien erzielt.

Abb. 26 zeigt die Ergebnisse für den Werkstoff SiC.

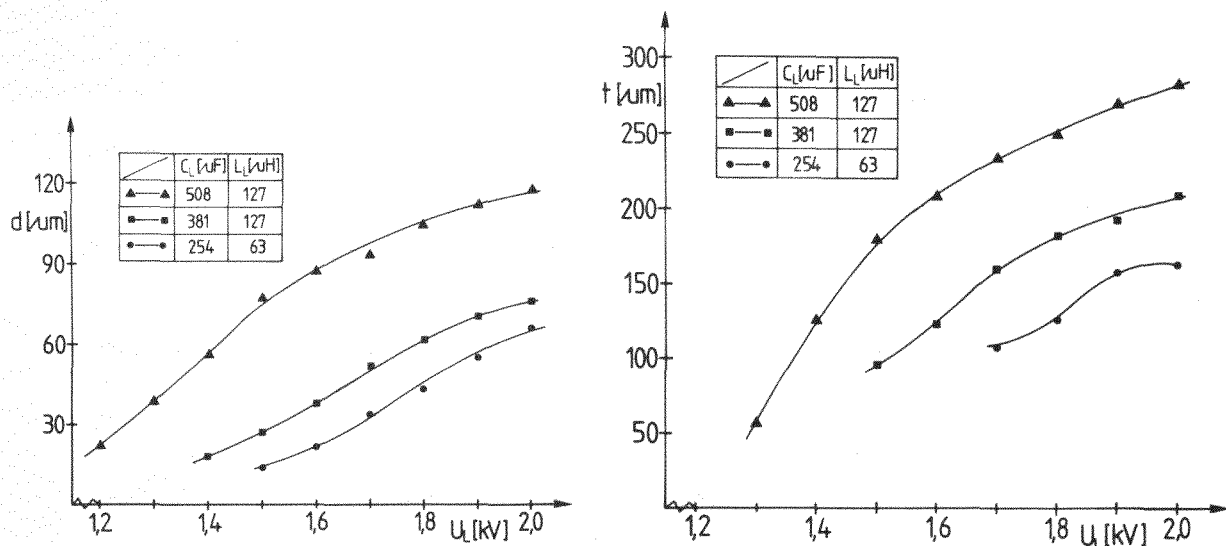


Abb. 26: Kraterdurchmesser  $d$  und Kratertiefe  $t$  in Abhängigkeit von der Blitzlampenspannung  $U_L$  (Werkstoff: SiC Objektiv: Spiegellinse 40 x 0,5)

Die prinzipiellen Verläufe der Kurven sind ähnlich denen, die mit Hilfe des Planachromaten erzielt worden sind. Die Maximalwerte der Durchmesser und Tiefen sind gegenüber dem Planachromat-Objektiv etwa um einen Faktor 1,6 geringer geworden. Es ergibt sich für den Kraterdurchmesser ein maximaler Wert von 120  $\mu\text{m}$  und ein minimaler von etwa 15  $\mu\text{m}$ ; entsprechend für die Kratertiefe Werte von 280  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$ .

Für die nicht dargestellten Kurven des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zeigen sich unter Verwendung des Spiegellinsenobjektivs ähnliche Kurvenverläufe wie beim Planachromat-Objektiv; die extremen Werte betragen für die Kraterdurchmesser 140  $\mu\text{m}$ , bzw. 25  $\mu\text{m}$  und für die Kratertiefen 260  $\mu\text{m}$ , bzw. 50  $\mu\text{m}$ . Die maximale Kratertiefe ist demnach um einen Faktor 2,5 geringer geworden.

Anhand der dargestellten Werte ist zu erkennen, daß mit Hilfe des Spiegel-linsenobjektivs die kleinsten Krater erzeugt werden können (je nach Werkstoff Tiefen um 50  $\mu\text{m}$  und Durchmesser zwischen 20 und 40  $\mu\text{m}$ ). Das Spiegel-linsenobjektiv übt einen besonders starken Einfluß auf die maximale Kratertiefe und den minimalen Kraterdurchmesser aus. Gegenüber dem Planachromat-Objektiv werden diese Werte etwa halbiert.

Um Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Krater zu machen, müssen die Standardabweichungen der Kraterdurchmesser und -tiefen berechnet werden.

Die Standardabweichungen für die Meßwerte der Durchmesser (unter Einsatz des Planachromaten) liegen bei allen drei Werkstoffen zwischen 1 % und 10 %, wobei die Standardabweichung mit abfallender Blitzlampenspannung größer wird. Die Standardabweichungen für die Kratertiefen (Planachromat 16 x 0,2) liegen bei allen Werkstoffen zwischen 8 % und 20 %, wobei jetzt die Standardabweichung mit zunehmender Blitzlampenspannung größer wird.

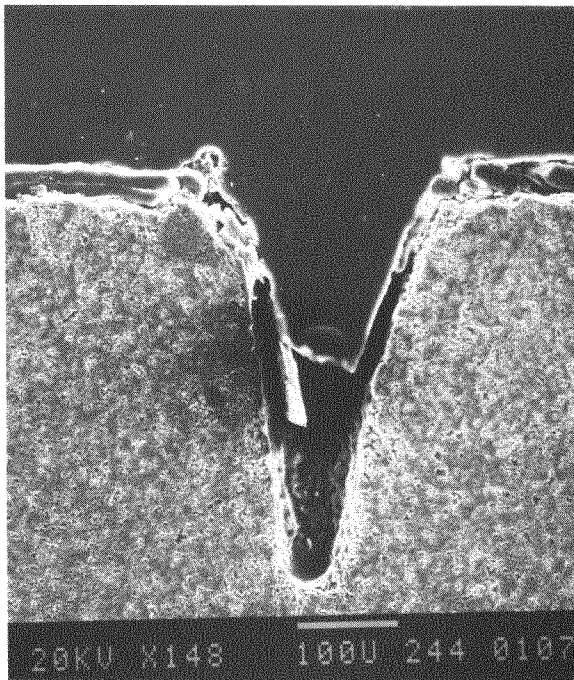
Da in die Standardabweichung auch der Meßfehler miteingeht, ist dieser Sachverhalt einfach zu klären. Aufgrund des Meßverfahrens konnten breite Kraterdurchmesser besser ausgemessen werden als kleine, und flache Krater wurden besser erfaßt als tiefe, so daß sich der genannte Unterschied in den Standardabweichungen ergab.

Beim Einsatz des Spiegellinsenobjektivs wurde der gleiche Effekt festgestellt; allerdings erhöhen sich die Standardabweichungen sowohl für die Kraterdurchmesser als auch für die Kratertiefen um einen Faktor 1,5 bis 2,0. Die zu Anfang vermutete bessere Reproduzierbarkeit unter Verwendung des Spiegellinsenobjektivs hat sich demnach nicht bestätigt.

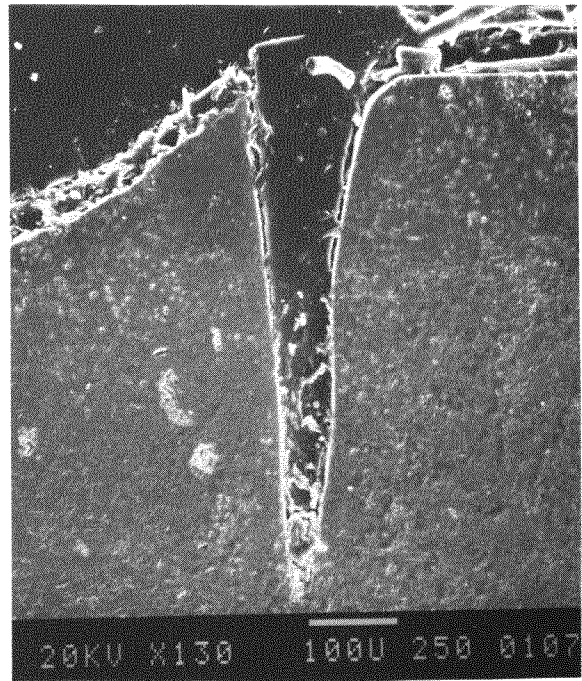
#### 5.2.1.2 Verdampfte Probenmengen

Für die Berechnung der verdampften Probenmengen werden neben den Kraterdimensionen zusätzlich die Kraterformen und die Dichten der Werkstoffe (vgl. Tab. 8) benötigt. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Krateranschliffen haben gezeigt, daß die Kraterform im wesentlichen von dem verwendeten Fokussierungsobjektiv abhängig ist. In Abhängigkeit von der aufgebrachten Laserenergie ergeben sich beim Einsatz des Planachromat-Objektivs in der Größe unterschiedliche kegelförmige Krater. In Abb. 27 sind für die Werkstoffe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Rasterelektronenbilder der Krateranschliffe dargestellt.





$\text{Al}_2\text{O}_3$



$\text{Si}_3\text{N}_4$

Abb. 27: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Krateranschliffe für die Werkstoffe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
( $U_L = 2\text{KV}$ ,  $C_L = 508/\mu\text{F}$ ,  $L_L = 127/\mu\text{H}$ , Objektiv: Planachromat 16 x 0,2)

Unter Verwendung des Spiegellinsenobjektivs ergeben sich bei niedrigen Blitzlampenspannungen etwa zylinderförmige Krater, die mit zunehmender Blitzlampenspannung kompliziertere Formen annehmen. In Abb. 28 sind die Kraterformen des SiC exemplarisch für drei unterschiedliche Blitzlampenspannungen dargestellt.

Da die Kraterformen unabhängig vom Werkstoff sind, wurden die durch ein Planachromat-Objektiv erzeugten Kratervolumen in allen Fällen durch einen spitzen Kegel beschrieben. Im Falle des Spiegellinsenobjektivs wurden die bei niedriger Blitzlampenspannung erzeugten Krater durch einen Zylinder beschrieben; für höhere Blitzlampenspannungen ist eine mittlere Kratertiefe in der Form gewählt worden, daß die Annahme einer Zylindergeometrie gerechtfertigt erschien. Ein Vergleich der Abbildungen 27 und 28 liefert die Erklärung für die in Kapitel 5.2.1 beobachteten unterschiedlichen Plasmenformen der beiden Fokussierungsobjektive. Im besonderen für den Werkstoff SiC werden bei hoher Blitzlampenspannung die Plasmenwolken bei Einsatz des Spiegellinsenobjektivs schlanker. Die in Abb. 28 gezeigten Krater wirken aufgrund des sich nach oben verjüngenden Querschnitts wie eine Düse auf das Plasma. Dementsprechend bewirken die Krateröffnungen in Abb. 27 eine Aufweitung der Plasmawolke.

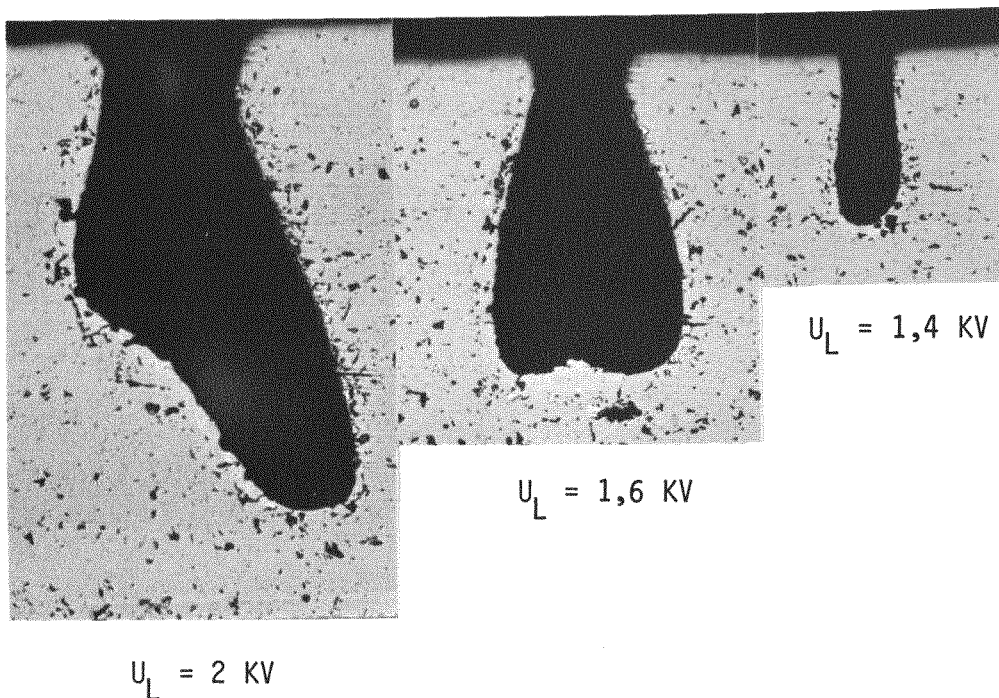


Abb. 28: Krateranschliffe des Werkstoffs SiC für drei unterschiedliche Blitzlampenspannungen bei Verwendung eines Spiegellinsenobjektivs 40 x 0,5 ( $C_L = 508 \mu\text{F}$ ,  $L_L = 127 \mu\text{H}$ )

Aus den berechneten Kratervolumen ergeben sich mit Hilfe der jeweiligen Werkstoffdichten die verdampften Probenmengen der Werkstoffe.

In Abb. 29 sind die verdampften Probenmengen des Werkstoffs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Blitzlampenspannung für die unterschiedlichen Fokussierungsobjektive dargestellt. Die Kondensatoreinstellungen  $381 \mu\text{F}/127 \mu\text{H}$  und  $254 \mu\text{F}/63 \mu\text{H}$  liefern für die verdampften Probenmengen fast identische Ergebnisse; im Falle der Einstellung  $508 \mu\text{F}/127 \mu\text{H}$  überwiegt die durch ein Spiegellinsenobjektiv verdampfte Probenmenge. Die nahezu identischen Kratervolumina ergeben sich aus den unterschiedlichen Kraterformen: die geringeren Kraterabmessungen gehen beim Spiegellinsenobjektiv mit dem Faktor "1", und beim Planachromat-Objektiv mit dem Faktor "1/3" in die Volumenberechnung ein.

Je nach Wahl des Fokussierungsobjektivs und der Laserenergie, können Probenmengen zwischen  $0,5$  und  $45 \mu\text{g}$  verdampft werden. Weiterhin zeigt Abb. 29, daß eine bestimmte Verdampfungsmenge durch unterschiedliche Kombinationen der elektrischen Parameter zu erreichen ist. Dies gilt im besonderen für den Bereich kleinster Verdampfungs mengen. Der enorm steile Anstieg der obersten

Kurve läßt sich durch den Verlauf der Kraterdurchmesser in Abb. 23 und Abb. 25 bei gleicher Kondensatoreinstellung erklären, da die Kraterdurchmesser quadratisch in die Volumenberechnung eingehen.

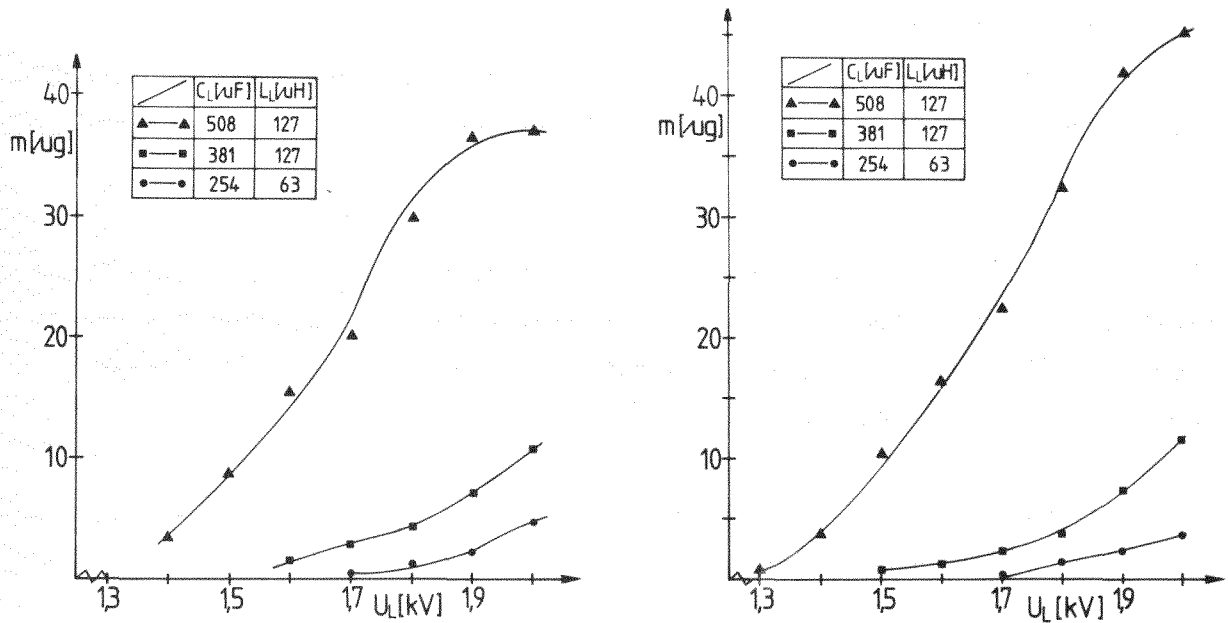


Abb. 29: Verdampfte Probenmengen  $m$  des Werkstoffs  $Al_2O_3$  in Abhängigkeit von der Blitzlampenspannung  $U_L$   
 links: Planachromat 16 x 0,2  
 Objektiv: rechts: Spiegellinse 40 x 0,5

Die Ergebnisse der verdampften Probenmengen für den Werkstoff SiC sind in Abb. 30 zusammengestellt.

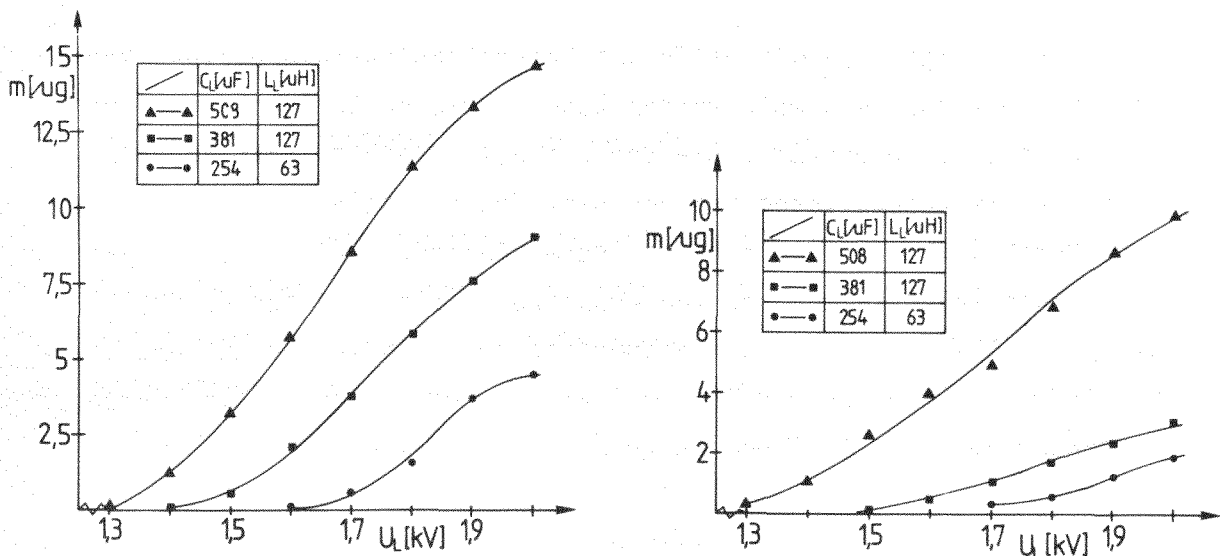


Abb. 30: Verdampfte Probenmengen  $m$  des Werkstoffs SiC in Abhängigkeit von der Blitzlampenspannung  $U_L$   
 links: Planachromat 16 x 0,2  
 Objektiv: rechts: Spiegellinse 40 x 0,5

Im Gegensatz zum Werkstoff  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden beim SiC mit Hilfe des Spiegellinsenobjektivs erheblich geringere Probenmengen verdampft. Für das Spiegellinsenobjektiv ergeben sich Verdampfungsmengen zwischen 0,2 und 10  $\mu\text{g}$  und für das Planachromat-Objektiv Verdampfungsmengen von 0,05 bis 15  $\mu\text{g}$ .

Das Planachromat-Objektiv bietet allerdings eine größere Anzahl von Kombinationsmöglichkeiten der elektrischen Parameter zur Erzielung geringster Verdampfungsmengen.

Für die nicht dargestellten Werte des Werkstoffs  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ergeben sich unter Einsatz des Planachromat-Objektivs Verdampfungsmengen zwischen 0,2 und 19  $\mu\text{g}$ . Nach Abb. 27 sind aufgrund der äußerst schmalen Krater diese geringen Verdampfungsmengen zu erwarten.

Die Kurvenverläufe unter Verwendung des Spiegellinsenobjektivs zeigen sowohl qualitativ als auch quantitativ ähnliche Ergebnisse wie für SiC. Die extremen Verdampfungswerte betragen 0,06 bzw. 10  $\mu\text{g}$ .

Die Standardabweichungen der verdampften Probenmengen, als Resultierende der Standardabweichungen von Kraterdurchmesser und -tiefe, zeigen für das Spiegellinsenobjektiv höhere Werte als für das Planachromat-Objektiv und nehmen mit steigender Blitzlampenspannung, respektive mit steigender Verdampfungsmenge, ab.

Es hat sich gezeigt, daß mit Hilfe von Laserstrahlenergie geringe Probenoberflächenbereiche verdampft werden können. Die Kraterdurchmesser und Kratertiefen sind in erster Linie von der aufgebrachten Laserenergie, die Kraterformen im wesentlichen von der Wahl des Fokussierungsobjektivs abhängig. Durch Kombination der elektrischen Parameter (Blitzlampenspannung, Kapazität und Induktivität der Kondensatorbatterie) und der Objektive, können je nach Werkstoff Kraterdurchmesser zwischen 20 und 300  $\mu\text{m}$ , sowie Kratertiefen zwischen 20 und 500  $\mu\text{m}$  erzielt werden, woraus sich verdampfte Probenmengen zwischen 0,06 und 45  $\mu\text{g}$  errechnen lassen.

In bezug auf die Reproduzierbarkeit der Krater ist das Planachromat-Objektiv dem Spiegellinsenobjektiv vorzuziehen. Außerdem konnte die Vermutung, mit einem Spiegellinsenobjektiv die geringsten Verdampfungsmengen zu erhalten, nicht bestätigt werden. Ein weiterer Nachteil dieses Objektivs ist die kurze Brennweite in Verbindung mit den unter dem Mikroskop diffus erscheinenden

Oberflächen der Keramiken, woraus eine schlechte Fokussierung der Probenoberflächen resultiert.

Aus diesen Gründen fiel die Wahl zugunsten des Planachromat-Objektivs aus, so daß für alle weiteren Untersuchungen nur noch dieses Objektiv eingesetzt wurde.

### 5.2.2 Übergang zu grobkeramischen Werkstoffen

Ein Vergleich der durch Laserbeschuß entstandenen minimalen Kratergrößen mit den in Tab. 8 zusammengestellten Korngrößen der Werkstoffe zeigt, daß die Kratergrößen die Korngrößen um ein Vielfaches übersteigen. Selbst bei optimalen Bedingungen würde ein Lasereinschuß einen integralen Wert über mindestens zehn bis fünfzehn Körner bilden. Für lokale Inhomogenitätsanalysen im Bereich eines Kornes, bzw. in den Korngrenzen, ist dieses Verfahren nicht geeignet, solange es sich um Werkstoffe mit Korngrößen von wenigen Mikrometern handelt. Weiterhin zeigt das Verfahren, daß Werkstoffe mit Korngrößen über 100 µm ohne Schwierigkeiten im Kornbereich analysiert werden können. Daher wurde das Laser-Lokal-Emissions-Spektralanalyseverfahren im Hinblick auf die Analyse grobkeramischer Werkstoffe weiterentwickelt. Zum Einsatz gelangten drei zur Untersuchung anstehende grobkeramische Hochtemperaturwerkstoffe: Durital M 70, Durital E 90 und Masrock (vgl. Kap. 4.1.1).

### 5.3 Optimierung der Versuchsbedingungen für grobkeramische Werkstoffe

Für die Analyse grobkeramischer Werkstoffe mußten jetzt ähnlich den Ausführungen in Kapitel 5.2.1 Laserbedingungen geschaffen werden, die einen Einschußkrater innerhalb eines Kornes erzeugen und eine Nachweisbarkeit der zu analysierenden Elemente gewährleisten. Aufgrund der Korngrößen der Werkstoffe (vgl. Kap. 4.1.1) erschienen Krater mit etwa 100 µm Durchmesser und Tiefe als sinnvoll. Die im Gegensatz zu den Korngrößen (vgl. Tab. 8) kleinen Kraterabmessungen stellen ein gewisses Sicherheitsmaß gegen ein "Durchschießen" der Körner dar.

Um den Aufwand an Optimierungsarbeiten gering zu halten, wurden nur noch diejenigen Laserenergien verwandt, die bei der Analyse feinkeramischer Werkstoffe etwa die geforderten Kratergrößen erzeugt haben.

Für vier ausgewählte Laserenergien wurden die Kraterdimensionen ausgemessen und die verdampften Probenmengen berechnet. Anschließend wurden die Intensitäten ausgewählter Elemente der Werkstoffe bei den vier Laserenergien berechnet und miteinander verglichen.

Da die Leuchtkraft der reinen Laserplasmen in keinem Fall für eine Schwärzung der Photoplatten ausreichte, wurde mit einer zusätzlichen Hilfsfunkenstrecke zur Erhöhung der Plasmaintensität gearbeitet. Um die Intensitäten der ausgewählten Elemente miteinander vergleichen zu können, wurden die elektrischen Parameter der Funkenstrecke bei den vier verschiedenen Laserenergien konstant gehalten. Die elektrischen Parameter der Funkenstrecke (Funkenspannung, -Kapazität und -Induktivität) wurden vorerst so gewählt, daß alle drei Parameter maximal mögliche Werte annehmen.

Für die nach diesem Verfahren gewählte optimale Laserenergie (Blitzlampenspannung, sowie Kapazität und Induktivität des Kondensators) erfolgte eine Anpassung der elektrischen Parameter der Funkenstrecke, sowie die Optimierung des Abstandes zwischen Probenoberfläche und den Elektroden der Hilfsfunkenstrecke.

Im letzten Schritt erfolgte eine Anpassung der optischen Parameter des Spektrographen an die gegebenen Bedingungen, um eine möglichst starke Lichtausbeute auf den Photoplatten zu erhalten.

### 5.3.1 Auswahl des Spektrographen und der Abbildungsbedingung

Vor der Optimierung der Parameter des Lasers und der Hilfsfunkenstrecke erfolgte eine Auswahl der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Spektrographen und Abbildungsbedingungen.

Die Anforderungen an einen Spektrographen sind eine möglichst hohe Lichtausbeute (speziell hier für aus 100 µm Kraterdurchmesser und -Tiefe erzeugte Plasmen) und eine Eignung in bezug auf quantitative Analysen.

Nach Kap. 3.2.1 ist der Spektrograph Mc Pherson 216 zwar lichtstark, jedoch für quantitative Analysen ungeeignet; der Q-24 weist genau gegensätzliche Eigenschaften auf.

Für die Auswahl der Spektrographen wurden Werkstoffe unterschiedlicher Zusammensetzung bei verschiedenen Laserenergien und konstanten Anregungs-

bedingungen der Hilfsfunkenstrecke analysiert und die Intensitäten ausgewählter Elemente miteinander verglichen. Als Maß für die Güte der Spektrographen gilt das Intensitätsverhältnis eines Elements, gemessen am Q-24 und am Mc Pherson, bei gleichbleibenden Bedingungen ( $I_{Q-24}/I_{McPh}$ ).

Die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probenoberfläche wurde in allen Fällen mit dem Objektiv Planachromat 16 x 0,2 durchgeführt; das Plasmaleuchten wurde gemäß Abb. 14 a am Spalt abgebildet, um die Strahlungsverluste möglichst gering zu halten.

Es hat sich gezeigt, daß kein festes Intensitätsverhältnis " $I_{Q-24}/I_{McPh}$ " angegeben werden kann, da dieser Quotient sowohl von der verdampften Probenmenge als auch von der Konzentration eines bestimmten Elements im Plasma abhängig ist.

Abb. 31 zeigt das Intensitätsverhältnis der Spektrographen in Abhängigkeit von den verdampften Probenmengen.

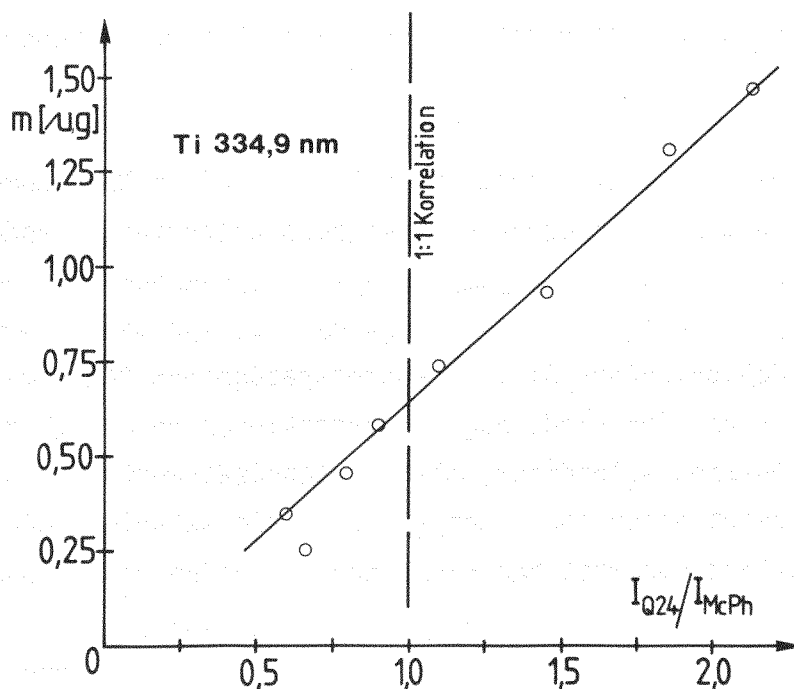


Abb. 31: Verdampfte Probenmenge des Werkstoffs Durital E90 über dem Intensitätsverhältnis  $I_{Q-24}/I_{McPh}$  für die Titanlinie 334,9 nm  
Funke:  $U_L = 4,5$  KV,  $C_L = 2,5$   $\mu F$ ,  $L_L = 125$   $\mu H$   
Laserenergie: variabel  
Objektiv: Planachromat 16 x 0,2



Mit Hilfe unterschiedlicher Laserenergien wurden am Q-24 und am Mc Pherson Probenmengen zwischen 0,25 und 1,5 µg verdampft (in diesem Bereich soll sich die nach Optimierung der Laserbedingungen erzielte Verdampfungs menge befinden) und für bestimmte Elemente die Intensitätsverhältnisse gebildet. Aus Abb. 31 ist ersichtlich, daß das Intensitätsverhältnis (Mittelwert aus jeweils 15 Meßpunkten) von einem Wert 0,6 bei 0,3 µg verdampfter Probenmenge ansteigt auf etwa 2,2 bei 1,5 µg verdampfter Probenmenge. Daraus kann man schließen, daß der Mc Pherson aufgrund seiner Lichtstärke für sehr geringe Verdampfungs mengen höhere Intensitätswerte liefert als der Q-24. Bei höheren Verdampfungs mengen (in Abb. 31 ab etwa 0,65 µg) liefert der Q-24 höhere Intensitätswerte. Der gleiche Effekt konnte für die Linien der Elemente Eisen und Silizium beobachtet werden; die Kurven schneiden die 1:1 Korrelationsgerade bei etwa 0,35 bzw. 0,55 µg. Lediglich die Linie des Elementes Magnesium zeigt in allen Fällen höhere Intensitätswerte für den Spektrographen Mc Pherson 216.

Aufgrund dieser Unterschiede war zu erwarten, daß das Intensitätsverhältnis der Spektrographen auch von der Konzentration eines Elementes im Plasma abhängig ist. Daraufhin wurden die Intensitäten bestimmter Linien feinkeramischer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen mit unterschiedlichen Dotierungen an Silizium und Titan gemessen.

In Abb. 32 ist die Siliziumkonzentration logarithmisch über dem Intensitätsverhältnis der beiden Spektrographen bei konstanter Laser- und Funkenenergie aufgetragen.

Es zeigt sich, daß bei einer Siliziumkonzentration von 250 ppm die 1:1 Korrelationsgerade geschnitten wird. Für Konzentrationen unterhalb dieses Wertes liefert der Mc Pherson allerdings höhere Intensitätswerte. Die Kurve des Elements Titan zeigt einen ähnlichen Verlauf; sie schneidet die 1:1 Korrelationsgerade allerdings erst bei einer Konzentration von 1000 ppm.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die zwei zur Verfügung stehenden Spektrographen etwa gleiche Intensitätswerte im relevanten Bereich der Verdampfungs mengen (um 0,7 µg) liefern. Weiterhin zeigt der Q-24 Vorteile bei Werkstoffen, die relativ hoch mit Fremdelementen dotiert sind. Da die zu analysierenden Werkstoffe Masrock und Durital Fremdelemente im zehntel-Prozent-Bereich besitzen, wurde im Hinblick auf eine quantitative Analyse der Q-24 für den weiteren Verlauf der Untersuchungen ausgewählt.

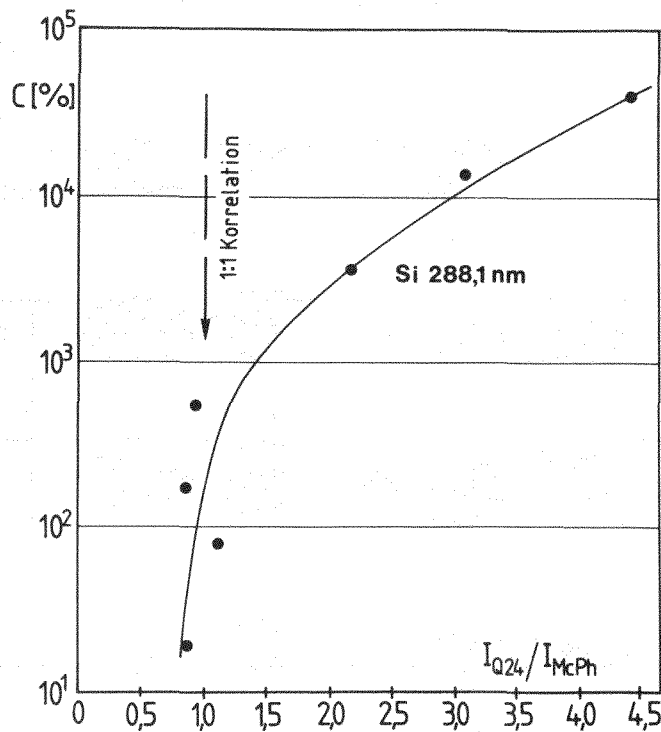


Abb. 32: Siliziumkonzentration eines  $Al_2O_3$ -Werkstoffs über dem Intensitätsverhältnis  $I_{Q-24}/I_{McPh}$   
Laser:  $U_L = 2$  KV,  $C_L = 508$   $\mu$ F,  $L_L = 127$   $\mu$ H  
Funke:  $U_F = 4,5$  KV,  $C_F = 2,5$   $\mu$ F,  $L_F = 125$   $\mu$ H  
Objektiv: Planachromat 16 x 0,2

Zur Lichtführung außerhalb des Spektrographen standen gemäß Abb. 14 zwei Linsensysteme zur Verfügung. Intensitätsmessungen verschiedener Spektrallinien des Werkstoffs Durital E90 haben gezeigt, daß die Zeiß'sche Zwischenabbildung gegenüber der "Abbildung mit Zwischenbild am Spalt" Intensitätswerte liefert, die etwa um einen Faktor zehn geringer sind. Dieser Intensitätsverlust würde bei niedrigeren Laserenergien eine Nachweisbarkeit der zu analysierenden Elemente ausschließen.

Aus den dargelegten Gründen wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur die "Abbildung mit Zwischenbild (vgl. Abb. 14 a) am Spalt" verwendet.

### 5.3.2 Verdampfungsmechanismus, Kraterdimensionen und verdampfte Probenmengen grobkeramischer Werkstoffe

Kapitel 5.2 hat gezeigt, daß mit vier unterschiedlichen Laserenergien Kraterdurchmesser und -tiefen von etwa 100  $\mu$ m erzeugt werden können. Für diese

vier Laserenergien wurde nun das Verdampfungsverhalten und die tatsächlichen Kraterdimensionen sowie die verdampften Probenmengen grobkeramischer Werkstoffe untersucht und bestimmt. Tab. 13 zeigt eine Aufstellung der vier ausgewählten Parameterkombinationen der Blitzlampe; aus Gl. (29) wurde zusätzlich die entsprechende Inputenergie des Laserstrahls berechnet (Wirkungsgrad des Lasers ist 1 ‰).

Nr.	Blitzlampenspannung $U_L$ (KV)	Kapazität $C_L$ (µF)	Induktivität $L_L$ (µH)	Energie des Lasers $E_L$ (kJ)
I	2,0	254	63	0,51
II	1,8	381	127	0,62
III	1,6	508	127	0,65
IV	1,5	508	127	0,57

Tab. 13: Zusammenstellung der ausgewählten Parameter für die Blitzlampe des Lasers \*

Mit Hilfe integraler Photographie wurden die Plasmenwolken der drei grobkeramischen Werkstoffe bei den genannten Parametern dokumentiert.

Abb. 33 zeigt für alle drei Werkstoffe erheblich kleinere Plasmenwolken als Abb. 20 für die feinkeramischen Werkstoffe. Dies läßt auf eine schlechtere Anregbarkeit der Grobkeramiken schließen. Weiterhin ist kaum ein Versprühen von Materialtröpfchen zu beobachten, was nach Kap. 5.2.1 auf ein festes Gefüge der Werkstoffe hindeutet.

Für den Werkstoff Masrock sind in keinem Fall Plasmenwolken zu erkennen, obwohl durch Laserbeschuß ausmeßbare Krater erzeugt werden; die Leuchtkraft des Laserplasmas ist für eine Schwärzung des Films zu gering.

Zwischen Durital E90 und Durital M70 sind Unterschiede weder in der Plasmaform noch in der Plasmagröße zu erkennen. Vergleicht man die Plasmen unterschiedlicher Laserenergien miteinander, so ergeben sich bei der Parameterkombination IV (vgl. Tab. 13) die kleinsten Plasmen, obwohl die Energie des Laserstrahls bei der Kombination I (vgl. Tab. 13) noch geringer ist.

---

\* Im folgenden werden die einzelnen Parameterkombinationen kurz mit I, II, III und IV bezeichnet




<b>Masrock</b> $\text{SiO}_2$ 	$U_L = 2.0 \text{ kV}$ $C_L = 254 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 63 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.8 \text{ kV}$ $C_L = 381 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.6 \text{ kV}$ $C_L = 508 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.5 \text{ kV}$ $C_L = 508 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$
<b>Durital</b> <b>M 70</b> 	$U_L = 2.0 \text{ kV}$ $C_L = 254 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 63 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.8 \text{ kV}$ $C_L = 381 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.6 \text{ kV}$ $C_L = 508 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.5 \text{ kV}$ $C_L = 508 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$
<b>Durital</b> <b>E 90</b> 	$U_L = 2.0 \text{ kV}$ $C_L = 254 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 63 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.8 \text{ kV}$ $C_L = 381 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.6 \text{ kV}$ $C_L = 508 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$	$U_L = 1.5 \text{ kV}$ $C_L = 508 \text{ }\mu\text{F}$ $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$

Abb. 33: Plasmenwolken der Werkstoffe Masrock, Durital E90 und Durital M70 bei unterschiedlichen Laserenergien (Vergrößerung: 6fach)

Die unterschiedlichen Induktivitäten der Kombination I und IV üben demnach ebenfalls einen Einfluß auf die Ausbildung des Plasmas aus.

Vergleicht man die Laserplasmen der Parameterkombinationen II und III miteinander, ergeben sich für die Kombination höherer Laserenergie etwas größere Plasmenwolken. Abgesehen von der Parameterkombination IV (vgl. Tab. 13), zeigt ein Vergleich der Laserplasmen nicht so gravierende Unterschiede, die auf optimale Laseranregungsbedingungen schließen lassen.

Aus diesem Grund wurden weiterhin die bei den unterschiedlichen Parameterkombinationen (I - IV vgl. Tab. 13) entstandenen Krater ausgemessen und die verdampften Probenmengen berechnet.

Für alle drei Grobkeramiken ergeben sich unter Verwendung des Planachromat-Objektivs 16 x 0,2 kegelige Kraterformen. Im Gegensatz zu den feinkeramischen Werkstoffen konnten die Kraterformen nicht durch Krateranschliffe bestimmt werden, da während des Schneidens und Anschleifens Körner aus dem Werkstoff in der Weise herausbrachen, daß eine Kraterformbestimmung unmöglich wurde. Durch ein sukzessives Abschleifen der Probenoberfläche mit jeweiligem Ausmessen des momentanen Kraterdurchmessers konnte aufgrund der Verjüngung der Durchmesser ein kegelförmiger Kratereinschuß nachgewiesen werden.

Das Ausmessen der Kratertiefen und -durchmesser erfolgte nach dem in Kapitel 5.2.1.1 für feinkeramische Werkstoffe erläuterten Verfahren.

In Abb. 34 sind die Ergebnisse der Kraterdurchmesser und -tiefen als Funktion der Laserenergie aufgetragen. Die einzelnen Meßpunkte stellen Mittelwerte aus jeweils 20 Lasereinschüssen dar, die willkürlich auf den Probenoberflächen verteilt wurden.

Aus Abb. 34 ist zu erkennen, daß für alle Werkstoffe der Durchmesser mit steigender Laserstrahlenergie progressiv ansteigt. Die Durchmesserwerte für M70 und E90 sind fast identisch; lediglich bei höchster Laserstrahlenergie ist ein nennenswerter Unterschied zu erkennen. Für M70 beträgt der maximale Durchmesser etwa 93  $\mu\text{m}$ , für E90 103  $\mu\text{m}$ .

Der maximal erzielte Durchmesser für Masrock beträgt 82  $\mu\text{m}$ ; signifikant ist der Anstieg des Durchmessers um einen Faktor 5,5 bei einer Zunahme der Laserstrahlenergie um nur 30 %.

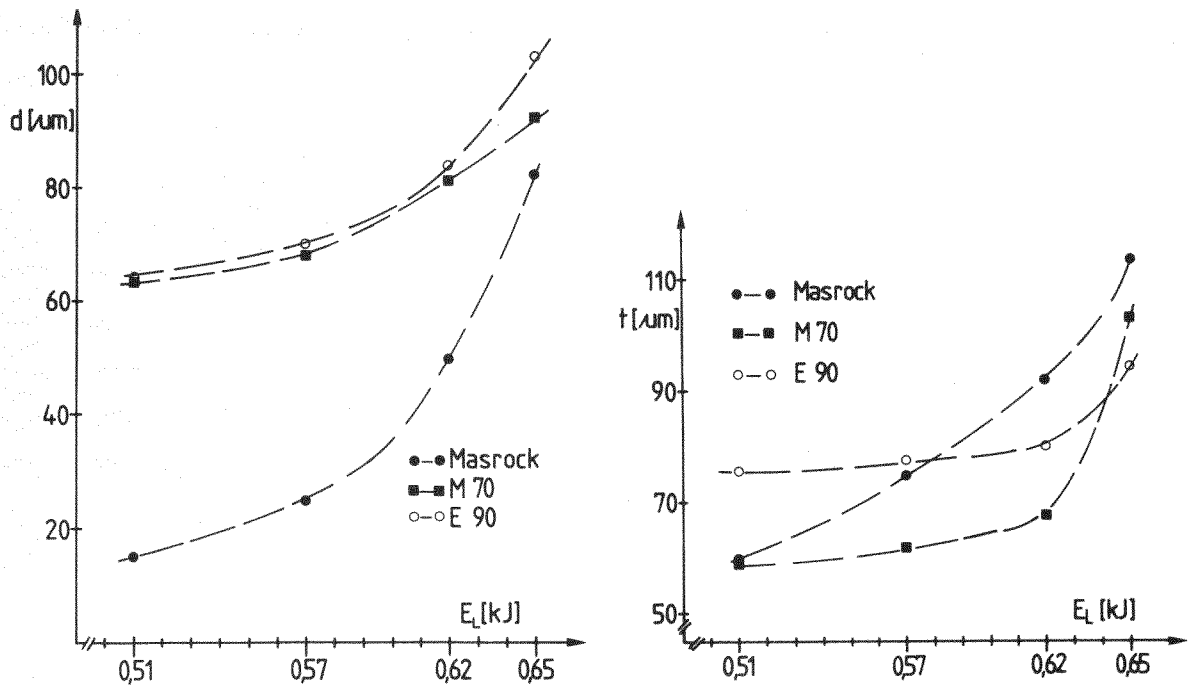


Abb. 34: Kraterdurchmesser und Kratertiefen der Werkstoffe Masrock, Durital M70 und Durital E90 in Abhängigkeit von der Inputenergie des Laserstrahls (vgl. Tab. 13)

Die Kratertiefen zeigen ebenfalls einen Anstieg mit zunehmender Laserstrahlenergie. Für die beiden Durital-Werkstoffe ist ein fast konstanter Verlauf der Kratertiefen bis zu einer Laserenergie von 0,62 kJ zu erkennen; danach erfolgt ein progressiver Anstieg, so daß beim M70 eine maximale Kratertiefe von 103  $\mu\text{m}$  und beim E90 94  $\mu\text{m}$  erreicht wird.

Der Werkstoff Masrock zeigt ebenfalls ab 0,62 kJ Laserenergie einen progressiven Anstieg der Kratertiefen; im Bereich geringerer Energien ist ein linearer Verlauf der Kratertiefen zu erkennen.

Die Verläufe der Kraterdurchmesser und -tiefen zeigen, daß der Werkstoff Masrock die geringsten Durchmesser und größten Tiefen aufweist, was auf eine spitze Kraterform hindeutet; der Werkstoff E90 zeigt ein genau umgekehrtes Verhalten. M70 nimmt sowohl bei den Kratertiefen als auch bei den Kraterdurchmessern eine Mittelstellung ein.

Die relativen Standardabweichungen für die Kraterdurchmesser befinden sich für alle Werkstoffe zwischen 4 und 10 %. Für die Kratertiefen ergeben sich etwas höhere Werte; sie liegen zwischen 8 und 14 %. Diese Werte zeigen, daß die Krater sowohl im Durchmesser als auch in der Tiefe gut reproduzierbar sind.

Aus der Kraterform und den in Abb. 34 dargestellten Kraterdimensionen ergeben sich mit Hilfe der Werkstoffdichten (vgl. Tab. 8) die in Abb. 35 dargestellten verdampften Probenmengen der Werkstoffe.

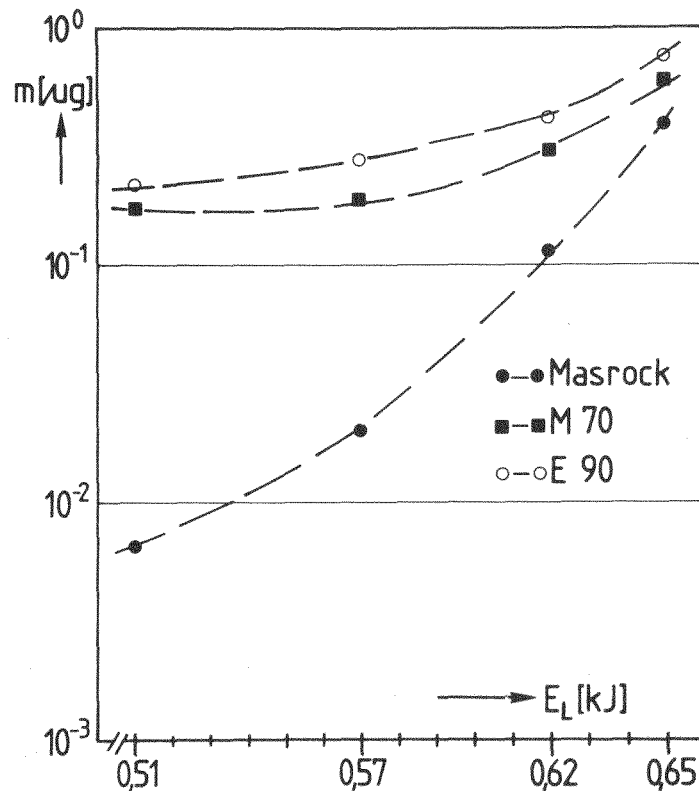


Abb. 35: Verdampfte Probenmengen der Werkstoffe Masrock, Durital M70 und Durital E90 in Abhängigkeit von der Laserinputenergie

Die maximal verdampften Mengen betragen für E90 0,7 µg, für M70 0,6 µg und für Masrock 0,4 µg. Die relativen Standardabweichungen für die verdampften Probenmengen betragen zwischen 20 und 25 %.

Die Analyse der Kraterform und -dimensionen hat gezeigt, daß bei einer Laserstrahlenergie von 0,65 kJ (vgl. Tab. 13) maximale Verdampfungsmengen erzielt werden. Für diese Energie wird die Forderung nach Kraterabmessungen von etwa 100 µm Durchmesser und Tiefe sehr gut erfüllt.

Aus Kap. 4.1.1. geht hervor, daß Masrock und Durital aus zwei unterschiedlichen Kornfraktionen bestehen (Grobkorn und Feinkorn), so daß die Ausbildung von Laserkratern, sowie die Probenverdampfung kornspezifisch analysiert wurde. Diese Untersuchungen wurden allerdings nur bei der Laserbedingung III (vgl. Tab. 13) durchgeführt, da nach Abb. 34 maximale Krater zu erwarten waren.



Für die Durital-Werkstoffe haben sich in Abhängigkeit vom Kornbereich unterschiedliche Kraterabmessungen ergeben (vgl. Abb. 36); für den Werkstoff Masrock konnte in den verschiedenen Kornbereichen kein Unterschied der Kraterabmessungen nachgewiesen werden.

Die beiden Materialien zeigen ein unterschiedliches Verdampfungsverhalten sowohl im Vergleich untereinander (vgl. Abb. 34) als auch im Vergleich ihrer Grob- und Feinkornbereiche.

Charakteristisch sind "breite flache" Krater in den groben Körnern und "enge tiefe" Krater in den Feinkornbereichen, wobei diese Effekte für das Durital M70 ausgeprägter sind.

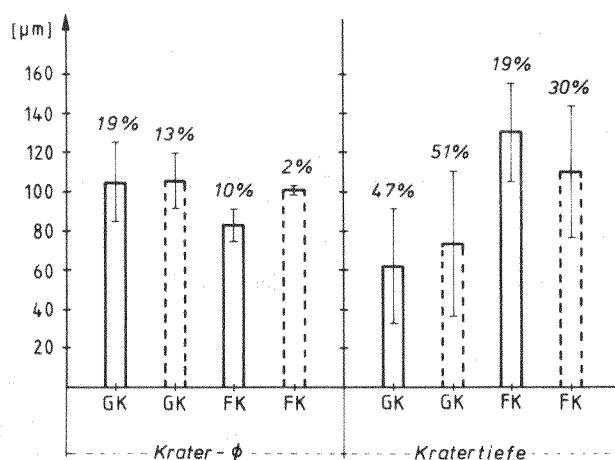


Abb. 36:

Kraterdurchmesser und -tiefe der Werkstoffe Durital M70 und Durital E90 in Abhängigkeit vom Kornbereich  
(Laserdaten:  $U_L = 1,6 \text{ KV}$ ;  $C_L = 508 \text{ uF}$ ;  
 $L_L = 127 \text{ uH}$ ; Objektiv: Planachromat 16x0,2)

— Durital M70      GK: Grobkorn  
----- Durital E90      FK: Feinkorn

Diese unterschiedliche Kraterausbildung läßt sich im wesentlichen auf unterschiedliche Werkstoffdaten in den jeweiligen Kornbereichen zurückführen.

Dazu gehören: Dichte, chemische Zusammensetzung, Porosität und die Binderqualität im Feinkorn.

Bezeichnend für die Feinkornbereiche der Materialien ist eine bessere Reproduzierbarkeit der Krater als bei den groben Körnern, so daß man auf eine größere Homogenität des Feinkorns schließen kann.

Bildet man das arithmetische Mittel der Kraterabmessungen aus den beiden Kornbereichen (der Anteil an Grob- und Feinkorn ist etwa 1:1), ergeben sich annähernd die in Abb. 34 beschriebenen Mittelwerte der Kraterabmessungen.

Entsprechend der in Abb. 36 dargestellten Kraterdimensionen ergeben sich unterschiedliche Verdampfungsmengen in den einzelnen Kornbereichen (vgl. Abb. 37).

Sowohl für den Werkstoff Durital M70 als auch für Durital E90 zeigt sich im Feinkornbereich eine um etwa 30 % größere Verdampfungsmenge.

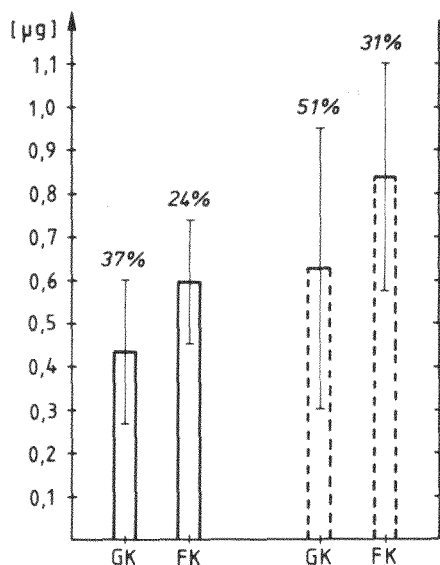


Abb. 37:

Verdampfte Probenmenge der Werkstoffe Durital M70 und Durital E90 in Abhängigkeit vom Kornbereich  
(Daten: vgl. Abb. 36)

Im letzten Schritt sollte die Nachweisbarkeit der zu analysierenden Elemente bei den o.g. elektrischen Parametern des Lasers überprüft werden. Hierzu wurden die Linienintensitäten ausgewählter Elemente auf Photoplatten registriert. Da ein reines Laserplasma unter den genannten Bedingungen für eine Schwärzung der Photoplatte nicht ausreicht, wurde das Plasma mit einer Hilfsfunkenstrecke zusätzlich angeregt. Um den Aufwand dieser Optimierungsarbeiten gering zu halten, wurden die elektrischen Parameter der Funkenstrecke für alle Versuche konstant gehalten und so gewählt, daß die Funkenenergie ein Maximum annimmt. Für den Elektrodenabstand, den Abstand zwischen Probenoberfläche und Elektroden, sowie für die Induktivität der Funkenstrecke wurden die Werte von Peuser<sup>34)</sup> übernommen, der unter den in Tab. 14 explizit genannten Bedingungen eine optimale Anregung eines Graphit-Plasmas erzielt hat.

Nach der Bestimmung der optimalen Laseranregung sollte dann eine Überprüfung, respektive eine Anpassung der Funkenanregung an die Laserbedingungen erfolgen.

Funkenspannung:	4,5 KV
Funkenkapazität:	2,5 $\mu$ F
Funkeninduktivität:	125 $\mu$ H
Elektrodenabstand:	3 mm
Abstand zwischen Probenoberfläche und Elektroden:	2,3 mm

Tab. 14:

Daten der Funkenanregung zur Optimierung  
der Laserbedingungen

In Tab. 15 sind die Intensitätswerte ausgewählter Linien für die Werkstoffe Durital M70 und Durital E90 bei den vier unterschiedlichen Kombinationen der elektrischen Parameter des Lasers (vgl. Tab. 13) aufgeführt.

Kombination der Parameter	Durital M70				Durital E90			
	Si	Ca	Mg	Ti	Si	Ca	Mg	Ti
	252,8 nm	317,9 nm	285,2 nm	334,9 nm	252,8 nm	317,9 nm	285,2 nm	334,9 nm
I	8,8	2,6	1,7	3,4	4,0	2,9	1,6	0,4
II	13,1	5,7	2,8	6,8	6,7	5,0	1,4	0,5
III	19,9	6,6	3,6	8,3	7,3	5,8	2,1	1,3
IV	7,5	1,7	1,3	2,2	3,8	2,1	1,0	0,3

Tab. 15: Intensitätswerte ausgewählter Linien der Werkstoffe Durital M70 und Durital E90 bei unterschiedlichen Laserbedingungen

- Parameter der Funkenanregung vgl. Tab. 14 -
- Intensitätswerte als Mittelwerte aus jeweils 20 Einzelmessungen -

In allen Fällen liefert die Parameterkombination III ( $U_L = 1,6$  KV;  $C_L = 508$   $\mu$ F;  $L_L = 127$   $\mu$ H;  $E_L = 0,65$  KJ) die höchsten Intensitätswerte. In Tab. 15 fällt auf, daß bei geringster Laserstrahlenergie (I) nicht die niedrigsten Intensitätswerte erzielt werden, obwohl bei geringster Laserenergie minimale Kraterdimensionen gemessen werden. Die Analyse der Plasmenwolken hatte ebenfalls in diese Richtung gedeutet; die Plasmawolke der Laserenergie 0,51 kJ ist geringfügig größer als die der Energie 0,57 kJ (vgl. Abb. 33). Dieser Effekt muß auf die bei diesen Laserenergien unterschiedlichen Induktivitäten, die den zeitlichen Verlauf der Laserentladung steuern, zurückzuführen sein. In diesem Fall würde ein zeitlich kürzerer Verlauf der Laserentladung ( $I_L = 63$   $\mu$ H gegenüber  $I_L = 127$   $\mu$ H) die Intensität des Plasmas trotz geringerer Verdampfungsmengen erhöhen.

Für den Werkstoff Masrock konnte bei den vier unterschiedlichen Einstellungen des Lasers, außer dem Grundelement Silizium, kein anderes Element, trotz gut sichtbarer Einschußkrater (vgl. Abb. 34), nachgewiesen werden.

Die Blitzlampenspannung wurde jetzt bei größtmöglicher Kapazität und Induktivität des Kondensators von 1,6 KV sukzessive erhöht, bis eine Nachweisbarkeit der zu analysierenden Elemente gegeben war; eine Blitzlampenspannung von 1,8 KV erfüllt diese Forderung. Dadurch vergrößern sich die maximalen Kraterdimensionen um etwa 15 %, respektive die maximal verdampfte Probenmenge um 50 % (vgl. Abb. 34 und Abb. 35).

Die Analysen der Plasmenwolken, Kraterdimensionen und Intensitäten haben gezeigt, daß für die Durital-Werkstoffe folgende elektrische Parameter des Lasers als optimal anzusehen sind:  $U_L = 1,6 \text{ KV}$ ;  $C_L = 508 \text{ }\mu\text{F}$ ; ( $E_L = 0,65 \text{ kJ}$ )  $L_L = 127 \text{ }\mu\text{H}$ . Für Masrock ändert sich, bei sonst gleichbleibenden Parametern, die Blitzlampenspannung um 0,2 KV auf 1,8 KV; dadurch erhöht sich die Energie des Laserstrahls auf 0,82 kJ.

Bei diesen Werten wird die Forderung nach Kraterdurchmessern und Kratertiefen um 100  $\mu\text{m}$ , bei maximaler Intensität der zu analysierenden Elemente, erfüllt.

### 5.3.3 Theoretische Berechnung zur Materialverdampfung

In Kap. 5.3.2 wurden die durch Laserstrahl entstandenen tatsächlichen Kraterdimensionen bestimmt; mit Hilfe der in Kap. 2.2.3.1 dargestellten Gleichungen sollen diese Kraterdimensionen mit den theoretisch zu berechnenden verglichen werden.

Aus Gl. (27) ergibt sich mit den angeführten Daten des Resonators ( $d \sim 7 \text{ mm}$ ,  $n \sim 1,6$  und  $\lambda = 1,06 \text{ }\mu\text{m}$ ) eine Divergenz des Laserstrahls von etwa  $3 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$  ( $= 1'$ ). Aufgrund von Fehlern der optischen Materialien und Kristallstörungen beträgt die wirkliche Divergenz etwa  $6 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$  ( $= 20'$ ). Für das Planachromat-Objektiv mit einer Brennweite von  $f = 15,8 \text{ mm}$  ergibt sich dann nach Gl. (27) ein Brennfleckdurchmesser von  $D_B \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ .

Je nach Energie des Laserstrahls werden allerdings Kraterdurchmesser erzielt, die sowohl unter als auch über dem theoretisch berechneten Wert liegen. Die größeren Kraterdurchmesser könnte man auf eine Strahlungsabsorption der höheren Laserstrahlenergie am Rande des Brennfleckdurchmessers zurückführen. Dadurch wird das Material in der Umgebung des Brennflecks durch Wärmeleitung

bis zur Verdampfungstemperatur aufgeheizt. Die kleineren Kraterdurchmesser, erzeugt durch niedrige Laserstrahlenergien, kommen dann ebenfalls durch Strahlungsabsorption am Rande des Brennfleckdurchmessers zustande, die allerdings für eine Verdampfung des Materials nicht mehr ausreicht.

Mit Hilfe der Gl. (28) läßt sich die Energie- und Leistungsdichte auf der Probenoberfläche berechnen. Für die Parameterkombination II (vgl. Tab. 13) ergibt sich die Output-Energie des Laserstrahls zu 0,65 J mit einer Oszillationsdauer von etwa 250  $\mu$ s. Die Energiedichte "e", bzw. die Leistungsdichte "p" beträgt dann:

$$e = 0,83 \cdot 10^4 \text{ J/cm}^2$$
$$P = 3,3 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$$

Berücksichtigt man in Gl. (26) weder Strahlungsabsorption und -reflexion noch die Wärmeleitung in der Probe, so kann man für reine Verdampfung die Kratertiefe errechnen.

Für Durital M70 und E90 ergeben sich dann mit den angegebenen Daten maximale Kratertiefen von:

$$\begin{array}{l} \text{M70} \\ R_{\max} \sim 520 \text{ } \mu\text{m} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{E90} \\ R_{\max} \sim 465 \text{ } \mu\text{m} \end{array}$$

$$\rho = 2,55 \text{ (2,85) g/cm}^3 \text{ (vgl. Tab. 8)}$$

$$T_o = 300 \text{ K}$$

$$T_s = 2880 \text{ K } ^{79)}$$

$$C = 0,98 \text{ kJ/kgK (vgl. Tab. 8)}$$

$$L \sim 6 \cdot 10^4 \text{ kJ/kg } ^{79)}$$

Die theoretischen Kratertiefen sind allerdings mit einem großen Unsicherheitsfaktor behaftet, da für die Siedetemperatur "Ts" und die spezifische Verdampfungswärme "L" in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben gemacht werden. Für den Werkstoff Masrock ist eine Berechnung der theoretischen Kratertiefe nicht möglich, da in der Literatur keine Angaben über die benötigten Daten zu finden sind.

Die für die Durital-Werkstoffe ermittelten Kratertiefen sind im Vergleich zu den in Kap. 5.3.2 gemessenen Kratertiefen um einen Faktor fünf zu hoch. Demnach wird ein erheblicher Teil der Energie an der Probenoberfläche reflektiert, im Plasma absorbiert und durch nicht zur Verdampfung beitragende Wärmeleitung in die Probe hineingeleitet.

Das Korrekturglied für die Wärmeleitung ohne Absorption und Reflexion ergibt sich aus Gl. (26) zu:

$$R_{\text{Korr}} = \frac{\psi (T_s - T_o)}{p} \quad (30)$$

Setzt man die in Tab. 8 angegebenen Wärmeleitfähigkeiten ein, so ergibt das Korrekturglied einen Wert von weit unterhalb einem Mikrometer, so daß der in der Probe verbleibende Anteil der Laserenergie vernachlässigbar klein ist.

Im Nenner des ersten Summanden der Gl. (26) steht unter Nichtberücksichtigung der Dichte diejenige Energie, die für die Verdampfung von 1 g Probenmaterial benötigt wird:

$$E = 6,3 \cdot 10^4 \text{ J g}^{-1}$$

Kap. 5.3.2 hat gezeigt, daß für die Parameterkombination III (vgl. Tab. 13) Probenmengen zwischen 0,6 µg (M70) und 0,7 µg (E90) verdampft werden. Für diese Menge wird dann ein Energiebetrag von

$$E_{\text{M70}} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ J}$$

$$E_{\text{E90}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ J}$$

benötigt.

Vergleicht man diese Werte mit der tatsächlich aufgebrachten Energie von 0,65 J, so zeigt sich, daß etwa nur 6 bis 7 % der aufgebrachten Laserenergie für die entsprechende Verdampfung genutzt wird. Der größte Teil der aufgebrachten Laserenergie wird demnach im Plasma absorbiert, respektive an den Probenoberflächen reflektiert.

#### 5.3.4 Optimierung der elektrischen Parameter der Funkenstrecke

Die Leuchtkraft eines Laserplasmas von verdampften Probenmengen kleiner als 1 µg ist für eine meßbare Schwärzung der Photoplaten nicht ausreichend. Außerdem sind Spektren reiner Laserplasmen wegen hoher Strömungsgeschwindigkeiten, starker Temperatur- und Dichtegradienten im Plasma nicht erwünscht (vgl. Kap. 2.2.3.2). Aus diesen Gründen wurde zur Intensitätserhöhung der zu analysierenden Elemente, mit einer zusätzlichen Funkenanregung gearbeitet. Die elektrischen Parameter der Funkenstrecke sollten jetzt den in Kap. 5.3.2 ermittelten optimalen Laserbedingungen angepaßt werden.

Eine Optimierung der Funkenstrecke kann nur im Zusammenhang mit den zu analysierenden Spektrallinien gesehen werden, da eine Erhöhung der Funkenenergie über die Steigerung der Plasmatemperatur die Ionisation im Plasma verstärkt; dadurch besteht die Möglichkeit einer Schwächung der Atomlinien mit steigender Funkenenergie.

##### 5.3.4.1 Auswahl von Analysen- und Bezugslinien

Im Hinblick auf eine quantitative Analyse erschien es als sinnvoll, die Intensitäten der Analysenlinien auf die Intensität einer Bezugslinie zu beziehen, um den Einfluß von Schwankungen der verdampften Probenmengen zu eliminieren. Kap. 5.3.2 hat gezeigt, daß die Reproduzierbarkeit der Verdampfungsmengen an glatten Oberflächen sehr gut ist, jedoch mußte mit einer Verschlechterung bei den Analysen an Bruchflächen gerechnet werden. Ein Bezugselement sollte ähnliche Anregungsbedingungen besitzen wie die Analyselemente, sowie homogen und mit größerer Konzentration im Werkstoff verteilt sein, als die Analyselemente.

Für die Werkstoffe Durital wurden die Matrixelemente Aluminium und Silizium als Bezugselemente ausgewählt. Das Matrixelement Silizium konnte für den Werkstoff Masrock nicht genutzt werden, da aufgrund der hohen Siliziumkonzentration die Siliziumlinien nicht auszumessen sind. Für den Werkstoff Masrock wurde daher ebenfalls Aluminium als Bezugselement gewählt. Die entsprechenden Linien der Bezugselemente sind in Tab. 16 a zusammengestellt.



Oxid	Analysen- element	Wellenlänge der Spektrallinie in nm	Ionisations- energie in eV	Anregungs- energie in eV
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	II 266,9	6,0	4,64
		II 281,6	6,0	11,82
		I 309,2	(6,0)	4,02
SiO <sub>2</sub>	Si	I 252,8	(8,1)	4,93

Tab. 16 a: Bezugslinien der Werkstoffe Durital und Masrock mit entsprechenden Daten der Spektrallinien  
(Bei Atomlinien ist das Ionisierungspotential in Klammern gesetzt)

Oxid	Analysen- element	Wellenlänge der Spektrallinie in nm	Ionisations- energie in eV	Anregungs- energie in eV
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	II 281,6	6,0	11,82
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	I 249,7	(8,2)	4,96
CaO	Ca	II 317,9	6,1	7,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	I 259,9	(7,9)	4,77
MgO	Mg	II 280,2	7,6	4,42
MgO	Mg	I 285,2	(7,6)	4,34
SiO <sub>2</sub>	Si	I 288,1	(8,1)	5,08
SiO <sub>2</sub>	Si	I 252,8	(8,1)	4,93
TiO <sub>2</sub>	Ti	II 334,9	6,8	3,74

Tab. 16 b: Analysenlinien der Werkstoffe Durital und Masrock mit entsprechenden Daten der Spektrallinien  
(Bei Atomlinien ist das Ionisationspotential in Klammern gesetzt)

Im Verlauf der Arbeiten zur Funkenoptimierung hat sich gezeigt, daß aufgrund der niedrigen Laserenergie in fast allen Fällen nur die stärkste Linie eines jeden Analyseelementes auszumessen ist, so daß man in der Auswahl der Anregungsbedingungen sehr eingeschränkt war.

Die Auswahl der Analyseelemente ergab sich aus der Aufgabenstellung (vgl. Kap. 1 und Kap. 4); die entsprechenden Linien dieser Elemente sind in Tab. 16 b zusammengestellt.

Tab. 16 a und 16 b zeigen, daß es sich bei den gewählten Linien vorwiegend um Ionenlinien handelt; da es sich bei den Atomlinien meistens um Linien der Matrixelemente handelt, ist nicht zu erwarten, daß diese durch eine Erhöhung der Funkenspannung "nicht-nachweisbar" werden.

Für eine quantitative Analyse sollte aus Tab. 16 a die beste Bezugslinie - Linienschärfe, ähnliche Anregungsbedingungen wie die Analysenlinien - ausgewählt werden.

Die elektrischen Parameter der Funkenstrecke mußten jetzt dahingehend optimiert werden, daß die in Tab. 16 genannten Linien möglichst hohe Intensitätswerte annehmen.

#### 5.3.4.2 Funkenspannung und Entladungscharakteristik des Funkens

Variable Parameter der Funkenstrecke waren die Spannung " $U_F$ ", die Kapazität " $C_F$ " der Kondensatorbatterie und die mit Kapazität und Funkenstrecke in Reihe geschaltete Induktivität " $L_F$ ". Die Kapazität und Spannung bestimmen die Energie des Funkens; die Induktivität wirkt sich in Verbindung mit der Kapazität auf die Entladungscharakteristik (Schwingungs- und Entladungsdauer) des Funkens aus. Die Änderung der Energie beeinflusst die Plasmatemperatur, die Variation der Entladungscharakteristik beeinflusst sowohl die Temperatur als auch die Anregungsdauer.

Die Funkenspannung, als wesentlicher Parameter der Funkenenergie (vgl. Gl. (29)), mußte so gewählt werden, daß Effekte wie Linienverbreiterung, Selbstumkehr und Selbstabsorption, die u.a. bei zu hohen Plasmatemperaturen auftreten, verhindert werden. Weiterhin mußte der Einfluß ansteigender Funkenenergie auf die Atomlinien berücksichtigt werden.

Da die Funkenspannung schon vor Zündung der Blitzlampe an den Elektroden anliegt (vgl. Kap. 3.1.1.2), wird die Höhe der Spannung, in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand, durch die nicht zu überschreitende Durchschlagsspannung eingeschränkt.

Die Entladungscharakteristik des Funkens mußte so beschaffen sein, daß das gesamte Plasmavolumen im Existenzintervall angeregt wird, wobei das Maximum der Funkenoszillation die Stelle höchster Plasmadichte erfassen soll.

Die Schwingungsfrequenz, mit der sich der Kondensator über die Funkenstrecke entlädt, wird durch Gl. (31) beschrieben, worin "R" der ohmsche Widerstand der gesamten Anordnung ist.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}} \quad (31)$$

Oszilloscop-Schirmbilder haben gezeigt, daß durch Gl. (31) eine periodisch gedämpfte Schwingung beschrieben wird, so daß der Ausdruck  $(R/2L)^2$  gegenüber  $1/LC$  vernachlässigbar klein ist. Mit dieser Vereinfachung läßt sich die Schwingungsdauer  $\tau$ , als Reziprokwert der Frequenz, bestimmen:

$$\tau = 2\pi \sqrt{LC} \quad (32)$$

Nach den Angaben in Tab. 3 über die Hilfsfunkenstrecke lassen sich dann Schwingungen zwischen 35 und 315  $\mu$ s Dauer realisieren.

#### 5.3.4.3 Bestimmung der Parameter der Hilfsfunkenstrecke

Die Wahl des Abstandes der beiden Elektroden untereinander war von zwei Seiten her eingeschränkt. Zum einen mußte der Abstand so bemessen sein, daß die gesamte Plasmawolke zwischen den Elektroden erfaßt wird, und zum anderen wird der Abstand durch die nicht zu überschreitende Durchschlagsspannung begrenzt. Es hat sich gezeigt, daß bei einem Elektrodenabstand unter 3 mm der Funke schon bei relativ niedriger Spannung (0,6 bis 0,7-facher Maximalspannung) von selbst zündet. Der Abstand der Elektroden wurde auf 3 mm festgelegt, so daß die Plasmenwolken mit maximal 2 mm Durchmesser gut erfaßt werden. Ein größerer Elektrodenabstand verzögert den Zündzeitpunkt des Funkens in stärkerem Maße, so daß nicht mehr das gesamte Plasma angeregt wird.

Im nächsten Schritt wurde die Funkenspannung bei niedrigster und höchster Kapazität ( $1\ \mu\text{F}$  bzw.  $2,5\ \mu\text{F}$ ) und konstanter Induktivität von  $2,0\ \text{KV}$  sukzessive in Schritten von  $0,5\ \text{KV}$  erhöht. Auf diese Weise wurde der Einfluß der Funkenenergie auf die Intensität der Atom- und Ionenlinien beobachtet. Hierzu wurde eine mittlere Induktivität von  $125\ \mu\text{H}$  gewählt, die während der Versuche konstant gehalten wurde.

Die Charakterisierung der zu analysierenden Ionenlinien, sowie deren Intensitätsmessung hat gezeigt, daß für beide Kapazitätseinstellungen ( $1\ \mu\text{F}$  und  $2,5\ \mu\text{F}$ ) maximale Intensitätswerte bei einer Funkenspannung von  $4,5\ \text{KV}$  auftreten. Die zu analysierenden Atomlinien zeigten bei dieser Spannung ebenfalls eine gute Nachweisbarkeit. Effekte wie Selbstabsorption, Selbstumkehr und Linienverbreiterung wurden für beide Linienarten nicht festgestellt. Eine weitere Erhöhung der Funkenspannung auf maximal  $5\ \text{KV}$  konnte nicht realisiert werden, da der Funke ab etwa  $4,6\ \text{KV}$  zu verstärkter Selbstzündung neigt.

Oszilloscop-Schirmbilder haben gezeigt, daß Laserleuchten und Plasmaleuchten fast zu identischen Zeitpunkten einsetzen. Anhand dieser Bilder konnte ebenfalls eine Abhängigkeit des Zündzeitpunktes der Funkenstrecke von der Funkenspannung beobachtet werden (vgl. Peuser in <sup>49</sup>). Eine Funkenoszillation mit  $2\ \text{KV}$  Spannung folgt dem Plasmaleuchten mit einer Verzögerungszeit von etwa  $150\ \mu\text{s}$ ; bei einer Spannung von  $4,5\ \text{KV}$  beträgt die Zeitverschiebung etwa  $50\ \mu\text{s}$ .

An einer späteren Stelle zeigt sich (vgl. Abb. 38), daß die äußerst kleinen Plasmenwolken nur sehr kurz existent sind (etwa  $80 - 110\ \mu\text{s}$ ). Eine Verzögerungszeit zwischen Plasmaleuchten und Funkenoszillation von  $150\ \mu\text{s}$  würde den Einsatz der Funkenstrecke fast bedeutungslos machen.

Mit einer Funkenspannung von  $4,5\ \text{KV}$  werden dann zwei Effekte erzielt: Zum einen hohe Plasmatemperaturen, und zum anderen erfolgt die Funkenoszillation während der Existenz der Plasmawolke.

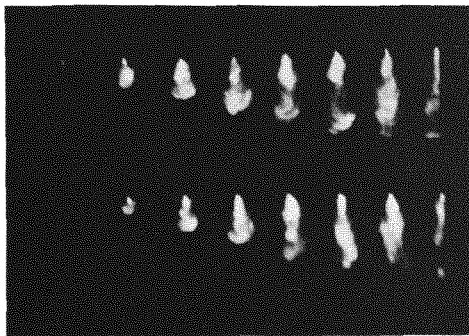
Aus den dargelegten Gründen wurde für die Funkenstrecke eine Spannung von  $4,5\ \text{KV}$  gewählt.

Es hat sich gezeigt, daß die Funkenspannung im wesentlichen den Einsatzpunkt der Funkenoszillation beschreibt. Dadurch können die Einsatzpunkte des Plasmaleuchtens und der Funkenoszillation aufeinander abgestimmt werden.

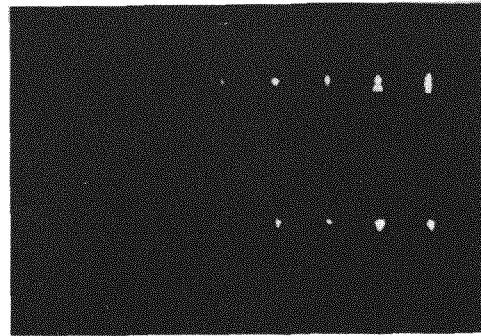
Mit Hilfe der Kapazität und Induktivität der Funkenstrecke muß die Entladungsscharakteristik so bemessen werden, daß sich die gesamte Funkenenergie über den Zeitraum entlädt, in dem das Plasma existent ist.

Anhand von Schnellkameraaufnahmen und Oszilloscop-Schirmbildern wurde der zeitliche Ablauf des Verdampfungsprozesses analysiert.

Abb. 38 zeigt eine Schnellkameraaufnahme der Probenverdampfung für die Werkstoffe Durital E90 und Graphit.



Graphit mit 10 % Fe



Durital E90

$U_L = 2 \text{ KV}$ ;  $C_L = 508 \mu\text{F}$ ;  $L_L = 127 \mu\text{H}$ ;  $U_L = 1,6 \text{ KV}$ ;  $C_L = 508 \mu\text{F}$ ;  $L_L = 127 \mu\text{H}$

Abb. 38: Schnellkameraaufnahmen ( $10^5$  Bilder/s) reiner Laserplasmen (ohne Funken) der Werkstoffe Graphit und Durital E90 bei unterschiedlichen Laserstrahlenergien  
- Objektiv: Planachromat 16 x 0,2 -

Die Schnellkamera ist in der Lage,  $160 \mu\text{s}$  eines Vorganges zu erfassen, wobei sie maximal 16 Bilder aufzeichnen kann. Triggert man die Schnellkamera mit dem Leuchten der Blitzlampe, so werden die ersten  $160 \mu\text{s}$  des Verdampfungsvorganges in 16 Bildern festgehalten (in Abb. 38 wird das erste Bild oben links, das zweite unten links usw. aufgezeichnet); dieses entspricht einer Bildgeschwindigkeit von  $10^5$  Bildern pro Sekunde. Im Vergleich ist der Verdampfungsmechanismus einer Graphitprobe bei maximaler Laserenergie dargestellt. Die Bilder zeigen, daß eine Zusatzanregung der Plasmawolke für Durital E90, aufgrund der Größe und zeitlichen Existenz des Plasmas, sehr viel schwieriger ist.

Oszilloscop-Schirmbilder haben gezeigt, daß die Entstehung des Plasmas unmittelbar nach dem Laserleuchten erfolgt: für Durital E90 entsteht allerdings erst nach etwa  $70 \mu\text{s}$  eine nennenswerte Plasmawolke (vgl. Abb. 38). Ein Entladungsbeginn der Funkenstrecke vor Ablauf dieser  $70 \mu\text{s}$  wäre demnach nicht sinnvoll.

Wie oben gesagt, liefert eine Funkenspannung von 4,5 kV eine Verzögerungszeit von etwa 50  $\mu\text{s}$ ; eine Verlängerung dieser Zeit sollte allerdings nicht durch Reduzierung der Spannung realisiert werden.

Hierzu wurde der Abstand zwischen Probenoberfläche und Elektrodenspitzen sukzessive verändert und die zeitliche Differenz zwischen Funkeneinsatz und Plasmaleuchten mittels Oszilloscop-Schirmbildern bestimmt.

Für die Werkstoffe Durital M70 und Masrock wurde das gleiche Verfahren verwendet. Die Abstände zwischen Probenoberfläche und Elektrodenspitzen, bei denen Verzögerungen von etwa 70  $\mu\text{s}$  auftreten, sind für die drei Werkstoffe explizit in Tab. 17, am Ende des Kap. 5.5, aufgeführt.

Weiterhin zeigt Abb. 38, daß die Plasmawolke schon nach etwa 80  $\mu\text{s}$  (gemessen vom Zeitpunkt ihrer ersten Registrierung) in ihrer Größe wieder abnimmt; während dieser Zeit muß die Funkenentladung das Plasma optimal anregen. Hierzu wurden verschiedene Entladungscharakteristiken durch Kombination von Kapazität und Induktivität untersucht. Um die Anzahl der Versuche zu begrenzen, wurde nur die maximale (2,5  $\mu\text{F}$ ) und minimale (1,0  $\mu\text{F}$ ) Kapazität verwandt. Die Induktivität wurde von 30 bis 500  $\mu\text{H}$  variiert; 1000  $\mu\text{H}$  wurden aufgrund einer instabilen Entladung nicht benutzt.

Abb. 39 zeigt für den Werkstoff Durital E90 Funkenentladungen bei maximaler Kapazität und unterschiedlichen Induktivitäten.

In Abb. 39 ist der gleichzeitige Einsatzpunkt für das Laser- und Plasma-leuchten, sowie die Funkenverzögerung von etwa 70  $\mu\text{s}$  gut zu erkennen. Die Funkenentladungen mit  $L_F = 250 \mu\text{H}$  und  $L_F = 500 \mu\text{H}$  liefern noch nach Ablauf des Laserleuchtens Energie. Da zu diesem Zeitpunkt kein Plasma mehr erzeugt wird, besteht das vermeintliche Plasmaleuchten nach Ablauf der Laseroszillation nur noch aus einem Nachleuchten der Elektroden.

Die Induktivitäten (60  $\mu\text{H}$  und 125  $\mu\text{H}$ ) zeigen eine volle Funkenentladung während des Laserleuchtens. Mit Gl. (32) und einer Kapazität von 2,5  $\mu\text{F}$  ergeben sich für diese Induktivitäten Schwingungsdauern von 75 bzw. 110  $\mu\text{s}$ ; diese Zeiten zeigen eine gute Übereinstimmung mit der in Abb. 38 gemessenen Zeit von etwa 80  $\mu\text{s}$  für die Existenz des Plasmas.

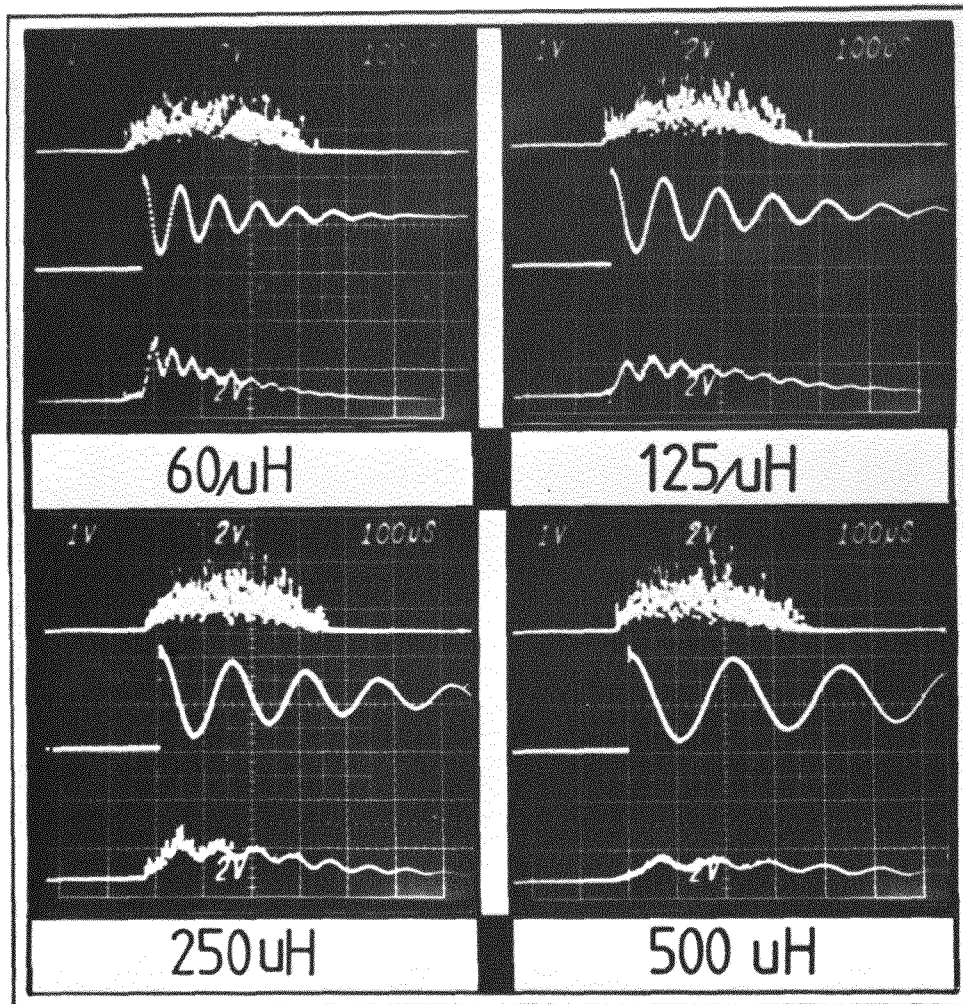


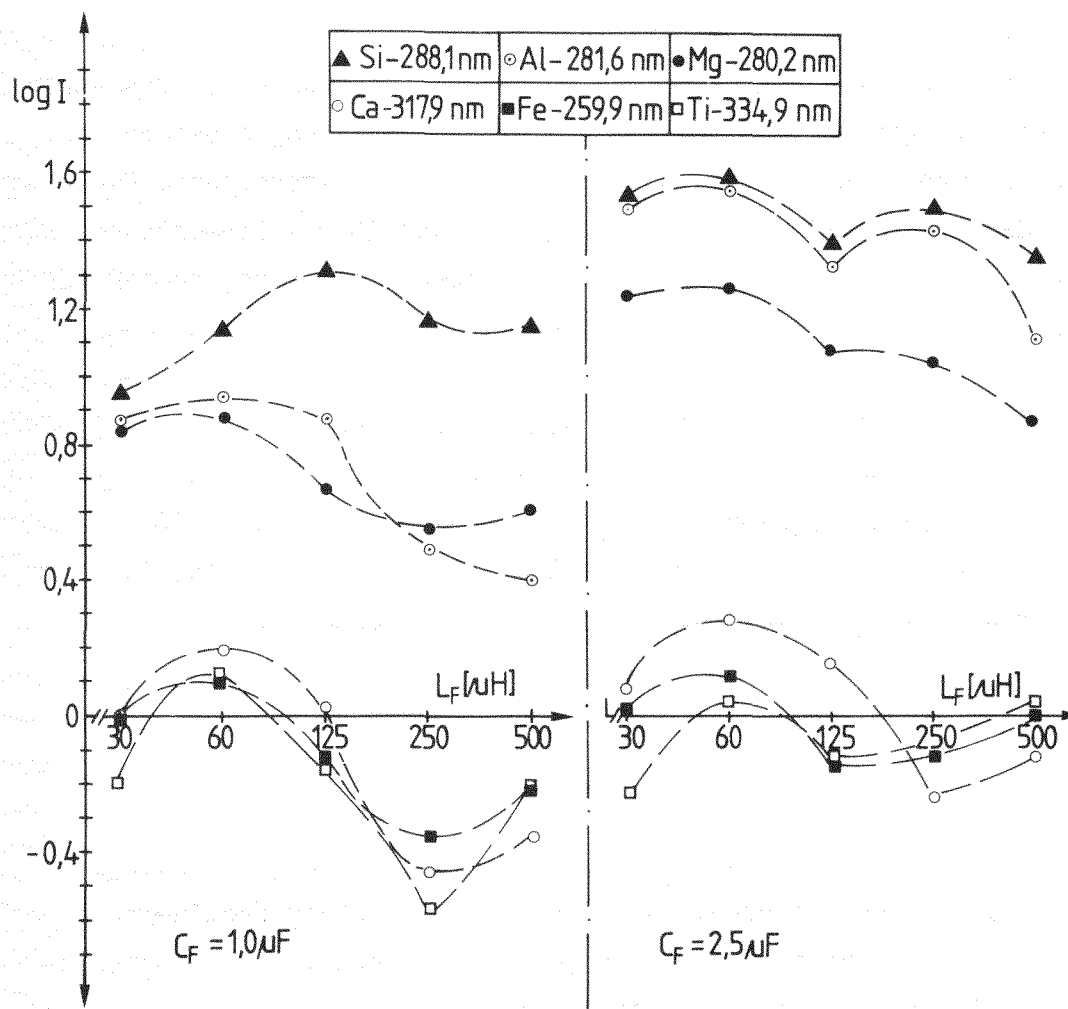
Abb. 39: Laseroszillation (oben), Funkenentladung (mitte) und Plasmaleuchten (unten) für den Werkstoff Durital E90 bei unterschiedlichen Funkeninduktivitäten  
(Laser:  $U_L = 1,6 \text{ kV}$ ;  $C_L = 508 \text{ } \mu\text{F}$ ;  $L_L = 127 \text{ } \mu\text{H}$ ;  
Objektiv: Planachromat 16 x 0,2;  
Funke:  $U_F = 4,5 \text{ kV}$ ;  $C_F = 2,5 \text{ } \mu\text{F}$ )

Für eine Kapazität von  $1 \text{ } \mu\text{F}$  wurde insgesamt ein schwächeres Plasmaleuchten beobachtet; die Funkenentladungen mit 30 und  $60 \text{ } \mu\text{H}$  Induktivität sind jetzt kürzer als die Laseroszillation, bzw. Induktivitäten von  $250 \text{ } \mu\text{H}$  ( $\tau \sim 100 \text{ } \mu\text{s}$ ) liefern noch Funkenentladungen innerhalb der Laseroszillationszeit.

Anhand dieser Werte sind in Abhängigkeit von der Kapazität optimale Induktivitäten von 60 bis  $125 \text{ } \mu\text{H}$ , bzw. von 125 bis  $250 \text{ } \mu\text{H}$  zu erwarten. Für eine endgültige Aussage der für maximale Intensitäten der Linien optimalen Induktivität, mußten die Intensitäten der entsprechenden Linien für die unterschiedlichen Kapazitäten und Induktivitäten berechnet werden.



In Abb. 40 ist für Durital E90 das Ergebnis dieser Analyse exemplarisch dargestellt (Intensität als Mittelwert aus jeweils 20 Einzelmessungen).



**Abb. 40:** Intensität "I" ausgewählter Linien des Werkstoffs Durital E90, in Abhängigkeit von der Funkeninduktivität " $L_F$ ", bei verschiedenen Kapazitäten  
(Laser:  $U_L = 1,6$  KV;  $C_L = 508 \mu F$ ;  $L_L = 127 \mu H$ ;  
Funke:  $U_F = 4,5$  KV; Objektiv: Planachromat 16 x 0,2).

Im Falle einer Kapazität von  $2,5 \mu F$  liegt für alle Linien ein eindeutiges Maximum bei einer Induktivität von  $60 \mu H$  vor. Bei einer Kapazität von  $1 \mu F$  liegt ebenfalls das Maximum der Intensitäten bei  $60 \mu H$ ; nur die Siliziumlinie zeigt bei  $125 \mu H$  ein Maximum.

Vergleicht man die Ergebnisse unterschiedlicher Kapazitäten miteinander, so ergeben sich in fast allen Fällen für die Kapazität  $2,5 \mu F$  höhere Intensitätswerte.

Für die Werkstoffe Durital M70 und Masrock wurden die gleichen Untersuchungen durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß ebenfalls bei einer Kapazität von  $2,5 \mu F$  und einer Induktivität von  $60 \mu H$  die Intensitäten der zu analysierenden Linien ein ausgeprägtes Maximum annehmen.

#### 5.3.5 Optimierung der Parameter des Spektrographen und der peripheren Geräte

Änderbare Parameter des Spektrographen waren die Blende und die Spaltbreite. Für die Blende standen drei Einstellungen (Blende 30, 15 und 11,2) zur Verfügung. Bei jeder Blendeneinstellung wurden 20 Spektren unter den vorab optimierten Bedingungen aufgenommen und die Linienschwärzungen der zu analysierenden Elemente ausgemessen und in Intensitäten umgerechnet. Es hat sich gezeigt, daß bei den Blendeneinstellungen 30 und 15 die Elemente geringer Konzentration (z.B. Fe, Ca, B) nicht mehr nachweisbar sind, so daß für die weiteren Analysen die Blende 11,2 ausgewählt wurde.

Da mit einem Drei-Stufen-Filter (100 %, 50 % und 10 % Transmission) gearbeitet wurde, bestand die Möglichkeit, die bei Blende 11,2 sehr stark in Erscheinung tretenden Linien mit Transmissionen kleiner als 100 % zu messen. I. a. wurden alle Linien bei 100 % Transmission gemessen; eine Abweichung von diesem Wert wird im folgenden dann speziell vermerkt.

Für die Optimierung der Spaltbreite am Spektrographen wurde der Spalt sukzessive von 40  $\mu\text{m}$  auf 5  $\mu\text{m}$  in 5  $\mu\text{m}$ -Schritten verkleinert. Große Spaltbreiten weisen unscharfe Spektren und stark erhöhte Untergrundwerte auf. Wird der Spalt zu klein gewählt, erhält man scharfe Spektren, die allerdings mit einem Intensitätsverlust verbunden sind. Die Auswertung der Spektren hat gezeigt, daß eine Spaltbreite von 25  $\mu\text{m}$  den besten Kompromiß zwischen Schärfe und Intensität der Spektren liefert.

Die Höhe der Spektren ist durch die Filterstufenhöhe des Drei-Stufen-Filters vorgegeben und beträgt je Stufe 1 mm.

Der Spalt des Mikrophotometers wurde entsprechend der Spaltbreite am Spektrographen eingestellt. Streng genommen müßte die Spaltbreite am Mikrophotometer für unterschiedliche Linien neu bestimmt werden; in der Praxis ist diese Prozedur nicht üblich. Es wurden Linien unterschiedlicher Breite mit verschiedenen Spaltbreiten am Photometer gemessen und diejenige Spaltbreite, die für alle Linien im Mittel die höchsten Schwärzungsmeßwerte liefert als optimal angesehen. Danach ergibt sich eine Spaltbreite von 15  $\mu\text{m}$ . Die Spalthöhe wurde entsprechend den Spektren und der 20-fachen Vergrößerung am Photometer auf 10 mm eingestellt.

#### 5.4. Einfluß der Elektroden der Hilfsfunkenstrecke

Wie in Kap. 4.2 ausgeführt, wurden für die Analysen spektralreine Graphitelektroden mit Verunreinigungen weit unter 1 ppm verwendet. Die Anwesenheit des Kohlenstoffs ist nicht relevant, da dieses Element für die Analysen keine Rolle spielt. Bei den Verunreinigungen handelt es sich im wesentlichen um Elemente, die ebenfalls in den zu analysierenden Werkstoffen enthalten sind. Trotz der äußerst geringen Verunreinigungen in den Elektroden (z.B. 0,005 ppm Mg gegenüber 1000 ppm im Werkstoff) sollte ein eventueller Einfluß auf die Analysen untersucht werden.

Hierzu wurde eine Analyse unter optimierten Bedingungen (Laser, Funke und Spektrograph wurden gemäß Kap. 5.3 eingestellt) durchgeführt.

Statt eines zu analysierenden Werkstoffs wurde jetzt eine Graphitelektrode als Analysenprobe eingesetzt, verdampft und zwischen den gleichen Elektroden der Hilfsfunkenstrecke zusätzlich angeregt. Die Auswertung der Photoplatte hat gezeigt, daß die Verunreinigungen der Elektroden unter der relativ niedrigen Laserenergie nicht nachweisbar sind. Ein Einfluß der Graphitelektroden auf die in den Werkstoffen zu analysierenden Elemente kann daher in diesem Fall ausgeschlossen werden.

Falls Werkstoffe, die mit Zusatzelementen im ppm-Bereich dotiert sind, unter maximaler Laserenergie analysiert werden, können die Verunreinigungen der Graphitelektroden einen Einfluß auf das Analysenergebnis ausüben.

#### 5.5 Zusammenstellung der optimierten Parameter

Im folgenden werden die optimierten Parameter zusammengestellt, die bei verdampften Probenmengen im Kornbereich keramischer Werkstoffe eine maximale Intensität der zu analysierenden Spektrallinien gewährleisten.

Aufgrund der Fülle der zu variierenden Parameter konnten nicht alle Parameterkombinationen durchgespielt werden; anhand physikalischer Gesetzmäßigkeiten und empirischer Werte gelang eine Reduzierung der Kombinationsmöglichkeiten, so daß die Optimierungsarbeiten auf ein akzeptables Maß beschränkt werden konnten.

In Tab. 17 sind die optimierten Parameter für die Durital-Werkstoffe und für den Werkstoff Masrock zusammengestellt.

Eigenschaften	Durital E90	Durital M70	Masrock SiO <sub>2</sub>
Laser:			
Spannung	1,6 KV	1,6 KV	1,8 KV
Kapazität	508 µF	508 µF	508 µF
Induktivität	127 µH	127 µH	127 µH
mittl. Kraterdurchmesser	102 µm	92 µm	90 µm
mittl. Kratertiefe	93 µm	96 µm	120 µm
mittl. verd. Probenmenge	0,7 µg	0,5 µg	0,5 µg
Funke:			
Spannung	4,5 KV	4,5 KV	4,5 KV
Kapazität	2,5 µF	2,5 µF	2,5 µF
Induktivität	60 µH	60 µH	60 µH
Abstand Probe/Elektrode	1,6 mm	1,3 mm	0,7 mm
Elektrodenabstand	3 mm	3 mm	3 mm
Elektrodenmaterial	RW0949/T	RW0949/T	RW0949/T
Spektrograph:			
Blende	11,2	11,2	11,2
Spaltbreite	25 µm	25 µm	25 µm
Spalthöhe	1 mm	1 mm	1 mm
Mikrophotometer:			
Spaltbreite	15 µm	15 µm	15 µm
Spalthöhe	10 mm	10 mm	10 mm
Objektiv	Planachromat 16 x 0,2		

Tab. 17: Optimierte Parameter zur Materialverdampfung für die Werkstoffe Durital E90, Durital M70 und Masrock

## 5.6 Eichkurven für die quantitative Analyse grobkeramischer Werkstoffe

Für quantitative Analysen metallischer Werkstoffe existieren sogenannte Eichstandards mit exakt definierter Elementzusammensetzung. Analysiert man diese Standards und eine in der Zusammensetzung unbekannte Probe ähnlicher Beschaffenheit (z.B. Dichte und Oberfläche müssen ähnlich sein), so können durch ein vergleichendes Verfahren bezüglich der Intensitäten, die entsprechenden Elementkonzentrationen der unbekannten Probe ermittelt werden. Eichstandards für keramische Werkstoffe existieren nicht, so daß man auf Pulvermischungen, bzw. auf Preßlinge dieser Mischungen zurückgreifen muß. Die Herstellung von geeigneten Eichsubstanzen ist für eine Aussage über inhomogene Konzentrationsverteilungen von Elementen im Werkstoff von entscheidender Bedeutung, da die Standardabweichung, als ein Maß für die Inhomogenität, von berechneten Intensitäts- (qualitative Analyse) und Konzentrationswerten (quantitative Analyse) erhebliche Unterschiede aufweisen kann.

Diese Unterschiede sind in der nicht-linearen Beziehung zwischen Intensität und Konzentration begründet.

Der Versuch, Preßlinge aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und geringen Mengen an Fremdoxiden herzustellen, scheiterte, da sich vor allen Dingen spektralreine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver als nicht preßfähig erwiesen haben. Unter Zusatz eines organischen Binders ergaben sich sehr instabile Preßlinge, deren Festigkeit auch durch eine anschließende Temperaturbehandlung nicht erhöht werden konnte; der Preßling wurde aufgrund des ausschwitzenden Binders zerstört. Eine Variation des Preßdruckes, der Binderanteile und der Brennofentemperatur lieferte kein zufriedenstellendes Ergebnis, so daß der Weg "Eichsubstanzen in pulverisierter Form" beschritten werden mußte.

Es wurde für jeden Werkstoff - Masrock, E90 und M70 - fünf Eichsubstanzen hergestellt, wobei der Anteil der Grundsubstanzen (beim Durital  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , beim Masrock  $\text{SiO}_2$ ) konstant gehalten und die Zusatzoxide in ihrer Konzentration ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) variiert wurden. Durch die Variation der Zusatzoxide in einem relativ kleinen Konzentrationsbereich bei gleichbleibender Konzentration der Grundelemente, sollte ein Matrixeffekt verhindert werden.

Zusätzlich wurde für jeden Werkstoff eine Eichmischung hergestellt, deren Zusammensetzung genau der chemischen Analyse (vgl. Tab. 5-B) des jeweiligen Werkstoffs entsprach.

Diese 6 Eichmischungen wurden in Graphit-Becherelektroden gepreßt und unter den für jeden Werkstoff optimierten Bedingungen analysiert; je Eichmischung wurden 15 Spektren aufgenommen. Danach wurden die Intensitäten bestimmter Linien über der jeweiligen Konzentration des entsprechenden Oxids in doppelt-logarithmischem Maßstab aufgetragen. Im Falle der Durital Werkstoffe wurden die Intensitäten der zu analysierenden Linien auf drei verschiedene Bezugslinien (Al 281,6 nm; Al 266,9 und Si 252,8 nm; vgl. Tab. 16 a) bezogen; für den Werkstoff Masrock galt Al 309,2 nm als Bezugslinie.

Für die Durital-Werkstoffe hat sich gezeigt, daß die auf die Bezugslinie Al 281,6 nm bezogenen Intensitätswerte, aufgetragen über der jeweiligen Konzentration des entsprechenden Oxids, im relevanten Konzentrationsbereich eine Gerade ergeben (vgl. Abb. 41 und Abb. 42). Entsprechendes zeigt sich für den Werkstoff Masrock unter Wahl der Bezugslinie Al 309,2 nm.

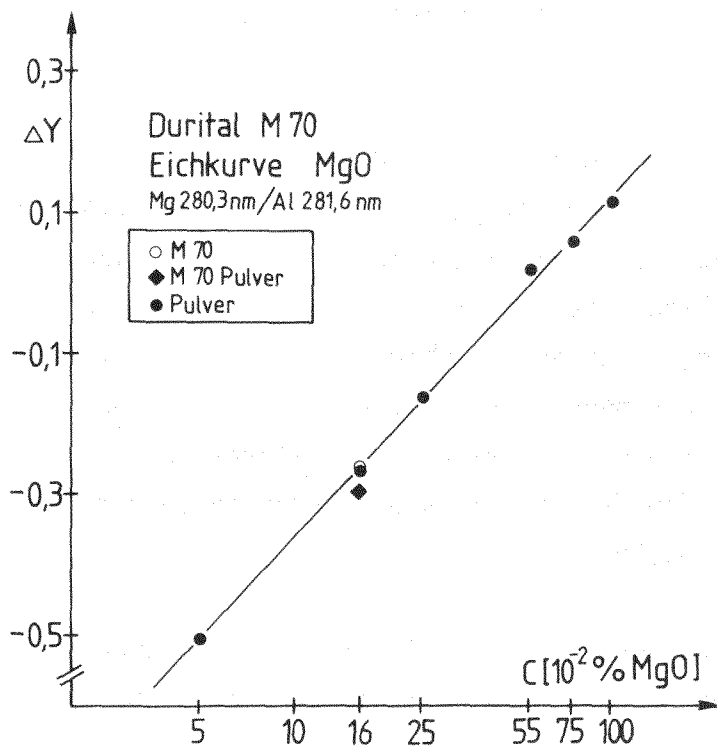


Abb. 41:  
Eichkurve des Magnesiumoxids für  
den Werkstoff Durital M70  
(Bedingungen: optimierte Daten  
für Durital M70)

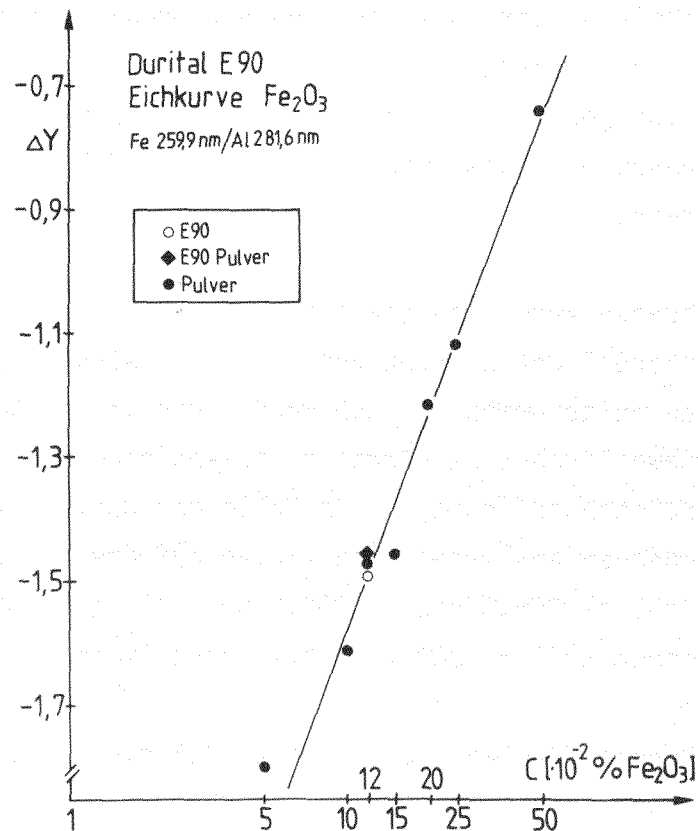


Abb. 42: Eichkurve des Eisenoxids für den  
Werkstoff Durital E90  
(Bedingungen: optimierte Daten  
für Durital E90)

Anschließend wurden Stücke der Werkstoffe Durital und Masrock pulverisiert und ebenfalls unter gleichen Bedingungen analysiert. Das Wertepaar aus Intensität (bezogen auf Al 281,6 nm bzw. 309,2 nm) und Konzentration (für die entsprechenden Werkstoffe und Oxide wurden die Konzentrationen der chemischen Analyse aus Tab. 5-B verwandt) wurde in die Eichkurve des jeweiligen Oxids eingetragen.

Der entsprechende Vorgang wurde dann für feste nicht pulverisierte Proben der einzelnen Werkstoffe wiederholt. Da es sich in diesem Fall um die Analyse inhomogener Werkstoffe handelt und nicht um homogene Pulvermischungen, wurden zur Erzielung repräsentativer Intensitätsmittelwerte je Werkstoff 80 Analysen durchgeführt.

Beide Eichkurven zeigen, daß sowohl die sechs Eichmischungen, als auch die pulverisierte und nicht pulverisierte Probe unter konstanten Analysenbedingungen auf einer Geraden liegen.

Demnach haben die künstlich hergestellten Pulvermischungen und die jeweiligen pulverisierten Proben der Werkstoffe etwa identische Eigenschaften bezüglich ihrer Anregungsbedingungen. Mit Hilfe von Bezugslinien wurden die aufgrund des Dichteeinflusses unterschiedlichen Verdampfungsmengen ausgeglichen.

Für die restlichen relevanten Oxide der Durital-Werkstoffe und für die des Werkstoffs Masrock konnten ähnliche Eichkurven aufgestellt werden.

Die relativen Standardabweichungen der einzelnen Meßpunkte der Eichkurven liegen in Abhängigkeit von den analysierten Werkstoffen und Oxiden zwischen 15 und 21 %.

Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Intensität "I" und der Konzentration "C", läßt sich durch eine einfache Potenzfunktion der Form

$$C = 10^{\frac{1}{n} (Y - Y_0)} \quad (33)$$

beschreiben, wobei "Y" der Logarithmus eines zu bestimmenden Intensitätsverhältnisses ist. Die Konstanten "Y<sub>0</sub>" (Achsenabschnitt) und "n" (Steigung) lassen sich aus den Eichkurven bestimmen.



Es hat sich gezeigt, daß mit Hilfe von pulverisierten Eichmischungen Eichkurven für die Zusatzoxide der Werkstoffe Durital M70, Durital E90 und Masrock aufgestellt werden können. In Tab. 18 sind Steigung "n" und Achsenabschnitt "Y<sub>0</sub>" für die Eichkurven der einzelnen Oxide des jeweiligen Werkstoffs explizit aufgeführt. Nach Gl. (33) kann dann die Konzentration eines Oxids an einer beliebigen Stelle des Werkstoffs nach Bestimmung der Intensität berechnet werden.

Es ist zu beachten, daß die Eichkurven nur für einen bestimmten Konzentrationsbereich berechnet worden sind, so daß Extrapolationen in gewissen Grenzen mit einem Fehler behaftet sein können. Da die Meßpunkte der Eichkurven Standardabweichungen zwischen 15 und 21 % aufweisen, sind diese auch im analysierten Konzentrationsbereich mit einem Fehler behaftet, der neben den zufälligen Fehlern der Methode in die Konzentrationsbestimmung mit eingeht. Diese Fehler sind bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

	Oxid	Analysenlinie zu Bezugslinie	Steigung "n" der Eichkurve	Achsenabschnitt "Y <sub>0</sub> " der Eichkurve
Durital M70	CaO	Ca 317,9 nm / Al 281,6 nm	0,98	- 0,70
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe 259,9 nm / Al 281,6 nm	0,67	- 0,61
	MgO	Mg 280,3 nm / Al 281,6 nm	0,48	0,12
	SiO <sub>2</sub>	Si 252,8 nm / Al 266,9 nm	0,81	0,41
	SiO <sub>2</sub>	Si 288,1 nm / Al 266,9 nm	0,90	0,72
	SiO <sub>2</sub>	Si 288,1 nm / Al 281,6 nm	0,77	- 0,99
	TiO <sub>2</sub>	Ti 334,9 nm / Al 281,6 nm	0,86	0,86
Durital E90	CaO	Ca 317,9 nm / Al 266,9 nm	0,99	1,04
	CaO	Ca 317,9 nm / Al 281,6 nm	0,91	- 0,81
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe 259,9 nm / Al 281,6 nm	0,98	- 0,55
	MgO	Mg 280,3 nm / Al 281,6 nm	0,65	0,25
	SiO <sub>2</sub>	Si 252,8 nm / Al 266,9 nm	0,81	0,41
	SiO <sub>2</sub>	Si 288,1 nm / Al 266,9 nm	0,90	0,72
	SiO <sub>2</sub>	Si 288,1 nm / Al 281,6 nm	0,77	- 0,99
	TiO <sub>2</sub>	Ti 334,9 nm / Al 281,6 nm	1,27	- 0,69
Masrock SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al 281,6 nm / Al 309,2 nm	0,78	0,21
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B 249,7 nm / Al 309,2 nm	0,53	0,05
	CaO	Ca 317,9 nm / Al 309,2 nm	1 19	1,54
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe 259,9 nm / Al 309,2 nm	0,91	1,23
	MgO	Mg 280,3 nm / Al 309,2 nm	0,79	2,23
	TiO <sub>2</sub>	Ti 334,9 nm / Al 309,2 nm	0,77	- 0,06

Tab. 18: Steigung "n" und Achsenabschnitt "Y" der Eichkurven für die Oxide der Werkstoffe Durital M70, Durital E90 und Masrock

### 5.7 Abschätzung des Methodenfehlers bei der Laser-Lokal-Analyse

Gemäß Tab. 1 lassen sich die Fehler einer Analyse in systematische und zufällige aufspalten. Führt man eine Analyse unter konstanten und exakt definierten Bedingungen durch, kann der systematische Fehler vernachlässigt werden; der Methodenfehler wird dann durch eine Summe zufälliger Fehler beschrieben.

Um den Methodenfehler der Laser-Lokal-Analyse zu bestimmen, wurde eine polierte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffprobe mit einem Siliziumgehalt größer als 99 % analysiert. Nach Herstellerangaben und anhand von Schliffproben konnte von einer nahezu homogenen Verteilung der Elemente im Werkstoff ausgegangen werden.

Würden keine zufälligen Fehler auftreten, müßten beliebig viele Analysen für jedes Element immer identische Ergebnisse liefern. Da der zufällige Fehler u.a. Schwankungen der Gerätespannung und die Unzulänglichkeiten des Beobachters einschließt, wird sich der Methodenfehler auf die einzelnen Analysenlinien unterschiedlich auswirken.

Fünzig Laser-Lokalanalysen an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  haben gezeigt, daß die relativen Standardabweichungen der Linienintensitäten, in Abhängigkeit von der jeweils gemessenen Linie, Werte zwischen 20 und 25 % annehmen.

Demnach müßte nach den Gesetzen der Statistik zum Intensitätsmittelwert einer jeden Linie 60 bis 75 % addiert, bzw. subtrahiert werden, um den wahren Wert der Analyse mit nahezu hundertprozentiger Sicherheit zu treffen (Mittelwerte  $\pm$  dreifacher Standardabweichung liefert eine Aussagewahrscheinlichkeit von 99,76 %).

Neben den Standardabweichungen wurden die relativen Fehler einer jeden Intensitätsmessung bestimmt (Intensitätsmittelwert minus Intensitätswert einer jeden Messung, bezogen auf den Mittelwert). In Abhängigkeit von den gemessenen Linien ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler von 15 - 20 %, der als Fehler der Methode bezeichnet wird. In diesem Fehler ist die nicht vollkommene Homogenität des Werkstoffs unberücksichtigt, so daß sich der wahre Methodenfehler wenige Prozent unter dem angegebenen Wert von 20 - 25 % befinden wird.

Für die Diskussion der im folgenden dargestellten Inhomogenitätsmessungen ist zu beachten, daß jeder einzelne Intensitätsmeßwert aufgrund der Methode

mit einem relativen Fehler von etwa 20 % behaftet ist. Da es sich hier um eine Summe zufälliger Fehler (Fehler hat kein bestimmtes Vorzeichen) handelt, kann sich die Standardabweichung einer Meßreihe von Intensitätswerten durch den Methodenfehler sowohl erhöhen als auch verringern.

## 5.8 Inhomogenitätsuntersuchungen an grobkeramischen Werkstoffen

### 5.8.1 Untersuchungen an polierten und unpolierten geschnittenen Proben

Die drei zur Analyse anstehenden grobkeramischen Werkstoffe wurden unter den in Kap. 5.3 optimierten Analysenbedingungen im Hinblick auf inhomogene Elementverteilungen im Werkstoff untersucht. Mit den in Kap. 5.6 aufgestellten Eichkurven wurde die Konzentrationsverteilung der einzelnen Oxide im Grob- und Feinkornbereich des jeweiligen Werkstoffs bestimmt. Anhand begleitender Untersuchungsmethoden (Mikrosonde und energiedispersive Analyse mit Röntgenstrahlen "EDAX") wurden die Ergebnisse überprüft, bzw. führten die begleitenden Analysenmethoden in bestimmten Fällen zu einer besseren Interpretation der Inhomogenitätsanalysen.

Da die Inhomogenitätsuntersuchungen an polierten und unpolierten Proben zu identischen Ergebnissen führten, werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Ergebnisse nicht getrennt dargestellt.

#### 5.8.1.1 Inhomogenitätsanalyse an Durital E90

Für den Werkstoff Durital E90 wurden die Oxide  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bezüglich ihrer Verteilung in den einzelnen Kornbereichen bestimmt. Hierzu wurde die Probenoberfläche fotografiert und ausgewählte Kornbereiche gekennzeichnet. Mit Hilfe der Mikroskopeinrichtung des Lasers wurden diese Bereiche aufgesucht und anschließend analysiert.

Das Ergebnis dieser Analyse ist in Tab. 19 für die einzelnen Oxide aufgeführt.

In Tab. 19 sind die mittleren Konzentrationen der einzelnen Oxide für den Grob- und Feinkornbereich mit den entsprechenden relativen Standardabweichungen dargestellt. In der obersten Zeile der Tabelle ist die mittlere Gesamtkonzentration der einzelnen Oxide angegeben, in dem die Konzentrationen der einzelnen Kornbereiche gemäß ihrer Anteile am gesamten Werk-

stoff gewichtet worden sind. Die Konzentration des Matrixoxids  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist rechnerisch durch Subtraktion der gesamten Oxidkonzentrationen von 100 % ermittelt worden.

Durital E90						
Oxid →	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Ges. Konzentration $\sigma_{\text{rel.}}$	86,17% (—)	0,29% (43%)	0,13% (65%)	0,09% (73%)	13,4% (68%)	0,17% (75%)
Konz. Grobkorn $\sigma_{\text{rel.}}$	80,22% (—)	0,17% (50%)	0,08% (47%)	0,04% (76%)	19,4% (29%)	0,09% (55%)
Konz. Feinkorn $\sigma_{\text{rel.}}$	91,82% (—)	0,41% (43%)	0,17% (53%)	0,15% (68%)	7,2% (60%)	0,25% (52%)

Tab. 19: Konzentrationsverteilung der einzelnen Oxide des Werkstoffs Durital E90 mit den entsprechenden relativen Standardabweichungen  $\sigma_{\text{rel.}}$  der Konzentrationen - Mittelwerte aus jeweils 70 Einzelmessungen -

Die Gesamtkonzentration der einzelnen Oxide zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der chemischen Analyse (vgl. Tab. 5-B); innerhalb der einzelnen Kornbereiche zeigen sich allerdings erhebliche Konzentrationsunterschiede. Außer dem  $\text{SiO}_2$  zeigen alle Oxide im Feinkornbereich eine Konzentrationsanreicherung um einen Faktor 2 bis 4 gegenüber dem Grobkornbereich. Das  $\text{SiO}_2$  zeigt ein umgekehrtes Verhalten; es ist im Grobkorn mit einem Faktor von 2,7 gegenüber dem Feinkorn angereichert.

In Abb. 43 sind die Einzelmessungen der Konzentrationen im Grob- und Feinkorn für die Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  exemplarisch dargestellt.

Die hohen Standardabweichungen aus Tab. 19 schwächen allerdings die Aussage einer Konzentrationsanreicherung der Oxide im Feinkorn und einer Abreicherung im Grobkorn (respektive eine umgekehrte Aussage für  $\text{SiO}_2$ ) gegenüber der mittleren Gesamtkonzentration ab. Anhand der Abb. 43 ist zu erkennen, daß diese hohen Standardabweichungen im wesentlichen durch wenige "Ausreißer" bestimmt werden; die unterschiedlichen Konzentrationen im Grob- und Feinkorn sind trotz dieser Standardabweichungen signifikant. Die "Ausreißer" können aufgrund schlechter Identifizierung der einzelnen Kornbereiche entstanden

sein; weiterhin besteht die Möglichkeit, daß mit dem Laser durch Körner hindurch geschossen worden ist, so daß anstelle eines vermeintlichen Grobkorns, ein Feinkorn - oder umgekehrt - zur Analyse gelangt ist.

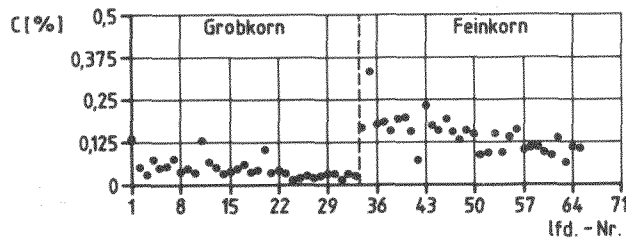


Abb. 43 a:

Konzentrationsverteilung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Durital E90 für den Grob- und Feinkornbereich

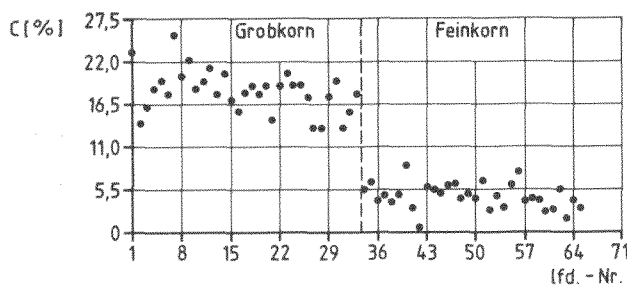


Abb. 43b:

Konzentrationsverteilung des  $\text{SiO}_2$  in Durital E90 für den Grob- und Feinkornbereich

Die relativen Standardabweichungen der Oxidkonzentrationen im Grob- und Feinkorn weisen ähnliche Werte auf, so daß die Inhomogenität der Oxide in den einzelnen Kornbereichen nahezu gleich ist. Lediglich das  $\text{SiO}_2$  läßt im Grobkorn eine homogenere Verteilung erkennen.

Durch das begleitende Analyseverfahren "EDAX" (Energiedispersive Analyse mit Röntgenstrahlen) konnten diese Ergebnisse anhand von Flächenanalysen (Durchmesser 100  $\mu\text{m}$ ; Tiefe 1 - 5  $\mu\text{m}$ ) bestätigt werden. Die in Tab. 19 aufgeführten Oxide (außer  $\text{SiO}_2$ ) zeigen wiederum im Feinkorn eine An-, bzw. im Grobkorn eine Abreicherung gegenüber dem jeweiligen Mittelwert der Gesamtkonzentration; die Konzentrationswerte der Oxide lagen in der gleichen Größenordnung der Laseranalyse. Da die relativen Standardabweichungen etwa um einen Faktor 2 bis 2,5 geringer waren, brachte das EDAX-Verfahren eine größere Sicherheit für die Aussagen der Laseranalyse.

Das zweite begleitende Analyseverfahren der Mikrosonde lieferte ebenfalls eine Bestätigung der Laseranalysen und führte zu einer erheblich differenzierten Interpretation der Ergebnisse, die im Hinblick auf die nach Auslagerung der Werkstoffe in Testhelium auftretenden Phänomene unabdingbar war.

Mit Hilfe der punktförmigen Analyse der Mikrosonde und der höheren Auflösung des Mikroskops der Sonde, konnte der Feinkornbereich des Werkstoffs weiter unterteilt werden. Es hat sich gezeigt, daß der Feinkornbereich aus drei

unterschiedlichen Fraktionen besteht und zwar aus kleinen Mulliten, einem erheblichen Anteil an Korund und aus einer dritten Fraktion, die als Binderanteil bezeichnet werden soll.

Erste Mikrosondenanalysen hatten auf zwei unterschiedliche Fraktionen im Feinkorn hingedeutet, da Stellen mit etwa 22,5 %  $\text{SiO}_2$  und 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Bereiche mit 99,9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,1 %  $\text{SiO}_2$  gefunden wurden. Die Standardabweichungen dieser Meßergebnisse beträgt nur wenige Prozent. Im ersten Fall (22,5 %  $\text{SiO}_2$ , 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) muß es sich um Mullitkörner des  $\text{A}_2\text{S}$ -Mullit ( $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) handeln, da diese Mullitzusammensetzung rechnerisch 22,76 %  $\text{SiO}_2$  enthält. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Mullit in der Zusammensetzung  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , und nicht in der angenommenen Form des  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$  vorliegt; neuere Untersuchungen des Instituts für Feuerfestkunde, Bonn 84) weisen ebenfalls in diese Richtung.

Bei der anderen Fraktion handelt es sich um Bereiche, die fast ausschließlich aus sehr reinem Korund (99,9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bestehen.

Die mit Hilfe der Laseranalyse gefundenen Oxidanreicherungen im Feinkorn konnten in diesen zwei Fraktionen nicht nachgewiesen werden, so daß nach einer dritten Fraktion innerhalb des Feinkornbereiches gesucht wurde. Es hat sich gezeigt, daß an Korngrenzen innerhalb des Feinkornbereiches eine Phase existent ist, die die gesuchten Verunreinigungen in stark konzentrierter Form enthält.

Mit Hilfe von Röntgenverteilungsbildern\* konnten diese Anreicherungen in den Korngrenzen sichtbar gemacht werden; Abb. 44 zeigt diese Verteilung exemplarisch für die Elemente Si, Na und Ti an einer Korngrenze innerhalb des Feinkornbereiches.

In Tab. 20 ist das Ergebnis der Analyse dieses sogenannten Binderanteils mit den jeweiligen relativen Standardabweichungen " $\sigma_{\text{rel.}}$ " dargestellt.

Bezüglich der Mikrosondenanalyse der anderen zwei Fraktionen im Feinkorn ergeben sich im Binderanteil Anreicherungen mit einem Faktor von 25 bis 50.

---

\* Herrn DP Grübmeier und Herrn Dr. Naoumidis danke ich für die Erstellung der Röntgenverteilungsbilder und Mikrosondenanalysen.

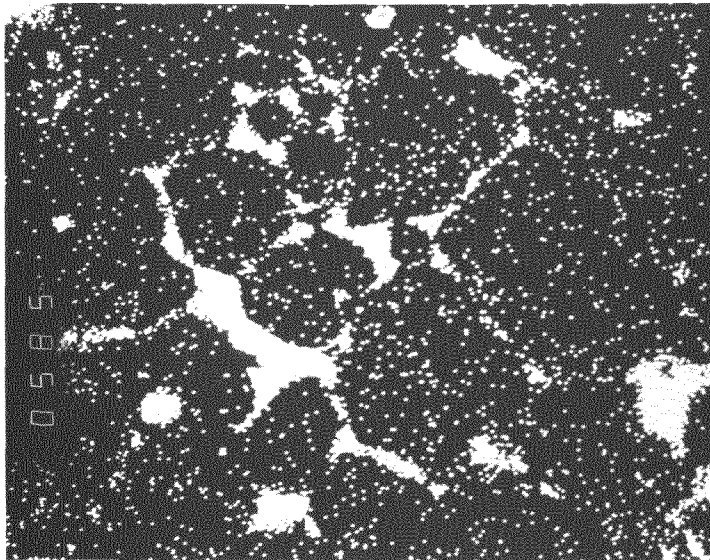


Abb. 44 a:  
Röntgenverteilungsbild des  
Elementes Si ( $K_{\alpha}$ -Linie) in  
einer Korngrenze des Fein-  
kornbereiches  
Werkstoff: Durital E90  
Vergrößerung: 400 x

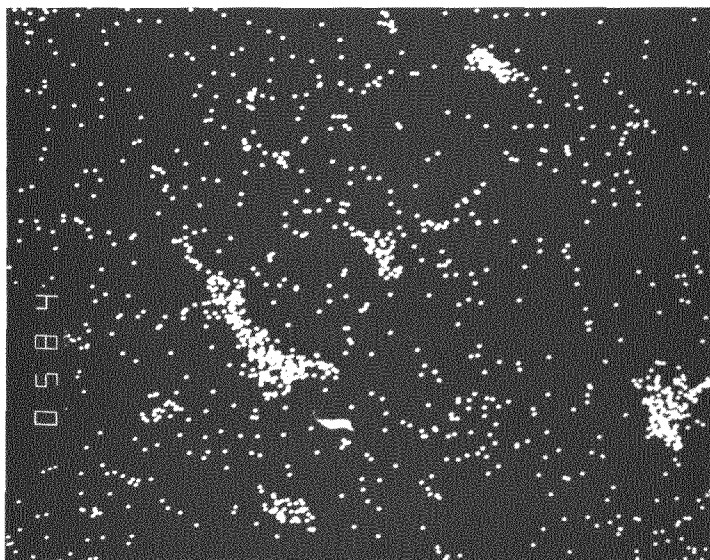


Abb. 44 b:  
Röntgenverteilungsbild des  
Elementes Na ( $K_{\alpha}$ -Linie) in  
einer Korngrenze des Fein-  
kornbereiches  
Werkstoff: Durital E90  
Vergrößerung: 400 x

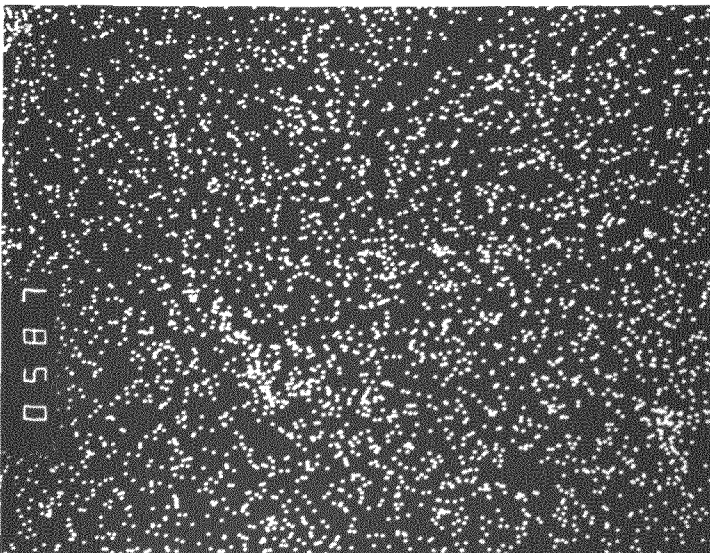


Abb. 44 c:  
Röntgenverteilungsbild des  
Elementes Ti ( $K_{\alpha}$ -Linie) in  
einer Korngrenze des Fein-  
kornbereiches  
Werkstoff: Durital E90  
Vergrößerung: 400 x



Oxid →	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Konzentr.	49,4%	2,34%	0,42%	0,58%	1,64%	44,5%	0,42%
σ <sub>rel.</sub>	(18%)	(27%)	(18%)	(33%)	(27%)	(22%)	(18%)

Tab. 20: Mikrosondenanalyse des Bindermaterials im Feinkorn für den Werkstoff Durital E90 - Mittelwerte aus 15 Einzelmessungen -

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Werten der Laseranalyse aus Tab. 19, so ist folgendes festzustellen. Die Oxide TiO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> zeigen bei der Mikrosondenanalyse eine erheblich höhere Konzentration; weiterhin konnte Na<sub>2</sub>O nachgewiesen werden, das bei der Laseranalyse nicht in Erscheinung getreten ist. Da es sich bei der Laseranalyse im Feinkorn um eine integrale Analyse über alle drei Kornfraktionen handelt, können die Ergebnisse aus Tab. 19 als Mittelwerte des gesamten Feinkornbereiches angesehen werden; somit sind auch die hohen Standardabweichungen der Ergebnisse der Laseranalyse im Feinkorn zu erklären, da die genannten Oxide im Feinkorn inhomogen, nämlich nur im Bindermaterial, verteilt sind.

Die relativ geringe Konzentration des SiO<sub>2</sub> im Feinkorn (Tab. 19) setzt sich aus 44,5 % SiO<sub>2</sub> im Binder (vgl. Tab. 20), 22,5 % SiO<sub>2</sub> im Feinkornmullit und 0,1 % SiO<sub>2</sub> im Korund des Feinkorns zusammen. Da der Feinkornanteil zum größten Teil aus Korund besteht (vgl. Kap. 4.1.1.5), ergibt sich dann eine mittlere SiO<sub>2</sub>-Konzentration des gesamten Feinkornbereichs von etwa 7 %. Ähnliche Überlegungen können für das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angestellt werden. Die hohe Konzentration im Feinkorn (vgl. Tab. 19) wird im wesentlichen durch den Anteil an Korund im Feinkornbereich (99,9 %) bestimmt.

Mit Hilfe der Mikrosonde wurden ebenfalls die Konzentrationen der Oxide im Grobkornbereich bestimmt. Für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> konnten etwa der Laseranalyse identische Ergebnisse erzielt werden. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration wurde zu 77,5 % und die SiO<sub>2</sub>-Konzentration zu 22,4 % bestimmt. Diese Mullit-Zusammensetzung entspricht genau dem A<sub>2</sub>S-Mullit (vgl. Tab. 6), so daß auch im Grobkorn der Mullit nicht in der allgemein angenommenen Form des 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 2 SiO<sub>2</sub> (A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Mullit) vorliegt.

Die mit Hilfe der Laseranalyse im Grobkorn nachgewiesenen geringen Mengen an Fremdoxiden konnten mit der Mikrosonde nicht verifiziert werden, so daß diese Ergebnisse nur auf schlechte Identifizierung des Grobkorns und auf Laserdurchschüsse vom Grob- ins Feinkorn zurückzuführen sind.

Die Laserlokalanalyse in Verbindung mit der Mikrosondenanalyse hat gezeigt, daß der Feinkornbereich des Durital E90 aus drei unterschiedlichen Fraktionen besteht:

- kleine äußerst reine  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Mullitkörner
- Korund mit einer Reinheit von etwa 99,9 %
- Binderanteil aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  mit großen Mengen an Verunreinigungen.

Das Grobkorn des Durital E90 besteht im wesentlichen aus einem sehr reinen  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Mullit.

Betrachtet man die Ausgangsmaterialien für die Herstellung des Durital E90 (vgl. Kap. 4.1.1.5) und das Herstellungsverfahren selbst, zeigt sich eine gute Korrelation zu den ermittelten Ergebnissen.

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung des E90 sind Schmelzmullit, Korund und Binderton (Kaolin).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  werden in einer stöchiometrischen Zusammensetzung gemischt und im Schmelzofen zu Mullit umgewandelt. Aufgrund der hohen Reinheit der Ausgangsrohstoffe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  und der hohen Temperatur im Schmelzofen (Abdampfen von Verunreinigungen) entsteht ein sauberer Mullit; chemische Analysen des Schmelzmullits konnten diesen hohen Reinheitsgrad nachweisen. Anschließend werden die entstandenen Mullitsteine auf eine Korngröße von etwa 3 mm gemahlen, wobei sich die anfallenden kleineren Bruchstücke später im Feinkornbereich des E90 anreichern. Für die zweite Komponente der Ausgangsmaterialien "Korund" konnte ebenfalls anhand einer chemischen Analyse ein Reinheitsgrad von über 99,9 % ermittelt werden. Der als Bindemittel zugegebene Ton enthält im wesentlichen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sowie Fremdoxide im Prozentbereich (vgl. Tab. 7).

Diese drei Komponenten werden mit Wasser und organischen Preßzusätzen angelockert und gesintert.

Vergleicht man nun die typische Zusammensetzung eines Bindertons (vgl. Tab. 7) mit den Ergebnissen der Mikrosonde aus Tab. 20, ergibt sich eine gute Übereinstimmung für die Konzentration der einzelnen Oxide. Daraus kann man schließen, daß der Ton im Durital E90 die Bindephase im Feinkorn darstellt.

### 5.8.1.2 Inhomogenitätsanalyse an Durital M70

Der Werkstoff Durital M70 wurde ebenfalls kornspezifisch mit den für M70 optimierten Analysenparametern auf Elementinhomogenitäten untersucht. Die Vorgehensweise bei der Analyse ist der des Durital E90 identisch; weiterhin wurden die im vorherigen Kapitel analysierten Oxide als relevant angesehen. Das Ergebnis der Laseranalyse ist in Tab. 21 für die einzelnen Kornbereiche - in gleicher Weise wie die Tab. 19 - zusammengestellt.

Durital M70						
Oxid →	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Ges. Konztr.	75,17 %	0,14 %	0,36 %	0,17 %	23,62 %	0,63 %
$\sigma_{rel.}$	(—)	47 %	45 %	77 %	26 %	45 %
Konz. Grobkorn	74,33 %	0,14 %	0,31 %	0,19 %	24,39 %	0,64 %
$\sigma_{rel.}$	(—)	50 %	42 %	72 %	26 %	47 %
Konz. Feinkorn	75,92 %	0,13 %	0,41 %	0,16 %	22,75 %	0,63 %
$\sigma_{rel.}$	(—)	43 %	43 %	61 %	27 %	60 %

Tab. 21: Konzentrationsverteilung der einzelnen Oxide des Werkstoffs Durital M70 mit den entsprechenden relativen Standardabweichungen  $\sigma_{rel.}$  der Meßwerte - Mittelwerte aus jeweils 70 Einzelmessungen -

Aus Tab. 21 ist zu erkennen, daß bis auf das CaO die mittlere Gesamtkonzentration der einzelnen Oxide mit guter Näherung der chemischen Analyse (vgl. Tab. 5-B) des Durital M70 entspricht; das CaO liefert einen Konzentrationswert, der unterhalb der chemischen Analyse liegt.

Weiterhin zeigen die Konzentrationsmittelwerte und die relativen Standardabweichungen der einzelnen Oxide keinen signifikanten Unterschied zwischen den Grob- und Feinkornbereichen.

Dieser Sachverhalt wird in Abb. 45 anhand der Konzentrationsverteilung des TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> exemplarisch verdeutlicht.

Die Abb. 45 und die relativen Standardabweichungen in Tab. 21 zeigen, daß die Verteilung der Oxide im Grob- und Feinkorn etwa gleich inhomogen ist.

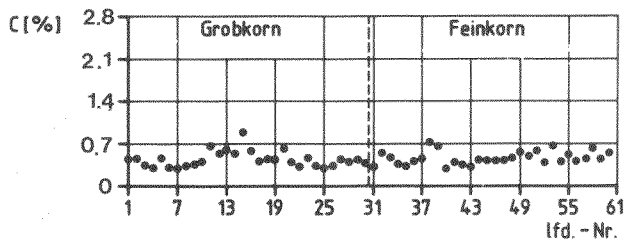


Abb. 45 a:

Konzentrationsverteilung des  $\text{TiO}_2$  in Durital M70 für den Grob- und Feinkornbereich

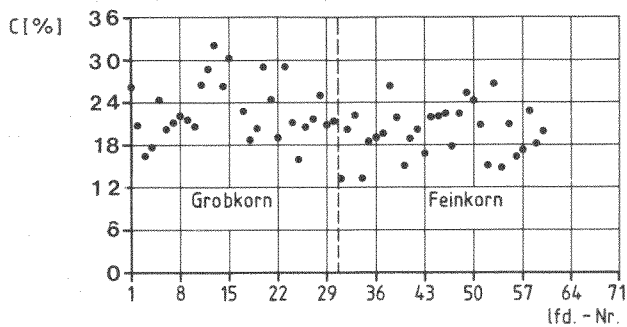


Abb. 45 b:

Konzentrationsverteilung des  $\text{SiO}_2$  in Durital M70 für den Grob- und Feinkornbereich

Mit Hilfe der begleitenden Untersuchungsmethoden konnten diese Ergebnisse sehr gut bestätigt werden. Die Mikrosondenanalyse hat ebenfalls für alle relevanten Oxide nahezu identische Konzentrationswerte im Grob- und Feinkornbereich ergeben, allerdings mit erheblich geringeren Standardabweichungen der Einzelmessungen; die relativen Standardabweichungen liegen zwischen 10 und 15 %. Die absoluten Konzentrationswerte der Mikrosondenanalyse sind gegenüber der Laseranalyse um einen Faktor 1,5 bis 2 geringer, wodurch der Grundkonsens einer gleichmäßigen Verteilung der Oxide auf die einzelnen Kornbereiche nicht beeinträchtigt wird.

Die Frage nach der stöchiometrischen Zusammensetzung des Mullit konnte nicht so eindeutig beantwortet werden wie beim Werkstoff Durital E90. Aus Tab. 21 ergibt sich mit etwa 24 %  $\text{SiO}_2$  und 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein  $\text{A}_2\text{S}$ -Mullit, der rechnerisch 23 %  $\text{SiO}_2$  enthält. Anhand der Mikrosondenanalyse ergibt sich ein auf 100 % normierter  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 27 % und eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration von 73 %; diese Werte deuten eher auf einen  $\text{A}_3\text{S}_2$ -Mullit ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ) hin, der aufgrund der Stöchiometrie 71,8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 28 %  $\text{SiO}_2$  enthalten muß.

Die Analyse mit "EDAX" lieferte ebenfalls für die einzelnen Kornbereiche nahezu identische Konzentrationen der einzelnen Oxide, die der chemischen Analyse in guter Näherung entsprechen.

Eine Interpretation dieser Ergebnisse läßt sich wiederum aus dem Herstellungsverfahren und den Ausgangskomponenten des Werkstoffs Durital M70 ableiten.

Laut chemischer Analyse (vgl. Tab. 5-B) enthält M70 74,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 23,5 %  $\text{SiO}_2$ ; normiert man diese Werte auf 100 %, ergibt sich 76 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 24 %  $\text{SiO}_2$ . Diese Zusammensetzung entspricht etwa dem  $\text{A}_2\text{S}$ -Mullit, der aufgrund der Laseranalyse vermutet worden ist. Da das gesamte  $\text{SiO}_2$  die Verbindung zu Mullit eingeht, würde sich aus der chemischen Analyse ein Mullitgehalt von 98 % ergeben.

Geht man davon aus, daß der Mullit als  $\text{A}_3\text{S}_2$ -Mullit vorliegt (vgl. Kap. 4.1.1.5 und Herstellerangaben), müßte neben dem  $\text{A}_3\text{S}_2$ -Mullit noch etwa 15 % freies  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) existieren. Die geringen Standardabweichungen (5 %) der Mikrosonde für die Konzentration des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  läßt allerdings keine Stellen erhöhter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen vermuten.

Die durch Sintern entstandenen Mullite werden ebenfalls durch Mahlen auf Korngrößen zwischen 3 mm und 100  $\mu\text{m}$  gebracht. Diese Mullitkörner unterschiedlicher Größe werden anschließend mit Wasser und Binderton (im Gegensatz zum Durital E90 ist der Anteil an Binderton gering) gemischt und gesintert. Im Gegensatz zum Durital E90 ist der Mullit durch einen Sinterprozeß entstanden; chemische Analysen der Ausgangssubstanzen ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) haben gezeigt, daß diese schon mit Verunreinigungen behaftet sind. Durch den Sinterprozeß werden diese Verunreinigungen kaum ausgeschieden, so daß im Gegensatz zum Durital E90 ein relativ unsauberer Mullit entsteht.

Geht man von einem  $\text{A}_2\text{S}$ -Mullit aus, so besteht 98 % des Werkstoffs aus Mullit unterschiedlicher Korngröße; demzufolge müssen die Verunreinigungen des Mullit sowohl im Grob- als auch im Feinkorn mit gleicher Konzentration und Standardabweichung nachzuweisen sein. Die Ergebnisse der Laseranalyse deuten auf diese Zusammensetzung hin.

Abschließend sei in Abb. 46 a die Probenoberfläche des Werkstoffs Durital M70 mit Lasereinschüssen in die Grob- und Feinkornbereiche gezeigt; in Abb. 46 b ist das Mullit-Korn aus Abb. 46 a vergrößert dargestellt.

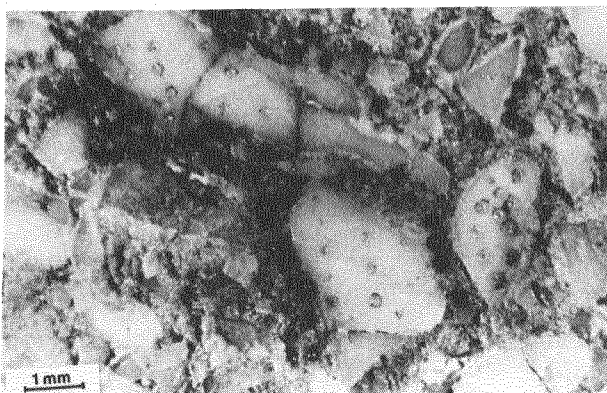


Abb. 46 a:

Probenoberfläche des Werkstoffs Durital M70 mit Lasereinschüssen in den Grob- und Feinkornbereich

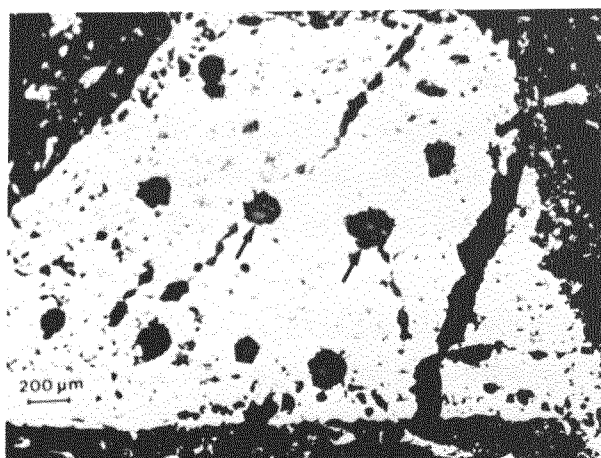


Abb. 46 b:

Lasereinschüsse in ein großes  
Mullit-Korn des Werkstoffs  
Durital M70

### 5.8.1.3 Inhomogenitätsanalyse an Masrock ( $\text{SiO}_2$ )

Als letzter Werkstoff wurde Masrock in gleicher Weise wie die Durital-Werkstoffe auf Inhomogenitäten in den einzelnen Kornbereichen untersucht. Die Analysenparameter wurden gemäß den in Kap. 5.3 optimierten Werten gewählt.

Tab. 22 zeigt das Ergebnis der Laserlokalanalyse.

Masrock ( $\text{SiO}_2$ )							
Oxid -	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$
Ges. Konzentr.	99,51%	0,03%	0,07%	0,014%	0,03%	0,002%	0,34%
$\sigma_{\text{rel.}}$	(—)	(—)	(63%)	(78%)	(52%)	(79%)	(77%)
Konz. Grobkorn	99,68%	(—)	0,02%	0,01%	0,03%	0,002%	0,26%
$\sigma_{\text{rel.}}$	(—)	(—)	(43%)	(44%)	(50%)	(59%)	(78%)
Konz. Feinkorn	99,36%	0,06%	0,11%	0,02%	0,033%	0,003%	0,42%
$\sigma_{\text{rel.}}$	(—)	(71%)	(60%)	(76%)	(55%)	(65%)	(81%)

Tab. 22: Konzentrationsverteilung der einzelnen Oxide des Werkstoffs Masrock mit den entsprechenden relativen Standardabweichungen  $\sigma_{\text{rel.}}$  der Konzentrationen - Mittelwerte aus jeweils 70 Einzelmessungen -

Die Konzentrationen des  $\text{SiO}_2$  sind wieder rechnerisch ermittelt worden, indem die Gesamtsumme der verbleibenden Oxide von 100 % subtrahiert worden ist. Außer dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt die mittlere Gesamtkonzentration der einzelnen Oxide eine gute Übereinstimmung mit der chemischen Analyse (vgl. Tab. 5-B). Innerhalb der einzelnen Kornbereiche treten, ähnlich wie beim Durital E90, Unterschiede zwischen den Konzentrationen der einzelnen Oxide auf. An erster

Stelle ist hier das  $B_2O_3$  zu nennen, das im Feinkornbereich eine Anreicherung um den Faktor 5,5 gegenüber dem Grobkornbereich zeigt. Die Konzentration des  $Al_2O_3$  liegt im Grobkorn unterhalb der Nachweisgrenze und kann nur im Feinkorn nachgewiesen werden. Außer dem  $TiO_2$ , das im Feinkorn ebenfalls stark angereichert ist, zeigen die Oxide  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$  und  $MgO$  nur eine sehr schwache Anreicherung, die unter Betrachtung der relativen Standardabweichungen nicht signifikant ist. Weiterhin ist zu erkennen, daß die relativen Standardabweichungen im Feinkorn für alle Oxidkonzentrationen höher sind als im Grobkorn; das läßt auf eine inhomogenere Verteilung der Oxide im Feinkorn schließen.

Diese Ergebnisse wurden wieder mit Hilfe der Mikrosonde und des EDAX-Verfahrens überprüft.

Die Mikrosondenanalyse hat ebenfalls eine Anreicherung der Oxide  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  und  $MgO$  im Feinkorn festgestellt; allerdings ist der Konzentrationsunterschied zwischen Grob- und Feinkorn erheblich größer als bei der Laseranalyse. Tab. 23 zeigt das Ergebnis der Mikrosondenanalyse für den Grob- und Feinkornbereich.

Masrock ( $SiO_2$ )							
Oxid →	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$CaO$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$TiO_2$
Konz. Grobkorn	99,8%	0,06%	(—)	0,015%	0,015%	0,003%	0,01%
$\sigma_{rel.}$	(0,5%)	(57%)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)
Konz. Feinkorn	(84,3%)	13,7%	(—)	0,18%	0,07%	0,32%	0,01%
$\sigma_{rel.}$	(17%)	(76%)	(—)	(37%)	(78%)	(62%)	(—)

Tab. 23: Mikrosondenanalyse für den Grob- und Feinkornbereich des Werkstoffs Masrock mit den entsprechenden relativen Standardabweichungen  $\sigma_{rel.}$  der Konzentrationen - jeweils 15 Meßpunkte im Grob- und Feinkornbereich -

Besonders gravierend ist der Unterschied für  $Al_2O_3$ , das im Feinkorn mit einer Konzentration von 13,7 % angereichert ist. Weiterhin zeigen die Oxide  $CaO$  und  $MgO$  erheblich größere Konzentrationsunterschiede zwischen dem Grob- und Feinkorn als bei der Laseranalyse. Lediglich für  $TiO_2$  werden keine Konzentrationsunterschiede gemessen, die allerdings bei der Laseranalyse in Erscheinung treten.  $B_2O_3$  kann mit Hilfe der Mikrosonde nicht bestimmt werden; für alle Oxidkonzentrationen, die einen Wert  $\leq 0,015$  % annehmen,



ist die Nachweisgrenze der Mikrosonde erreicht, so daß in Tab. 23 für die entsprechenden Konzentrationen keine relativen Standardabweichungen aufgeführt sind.

Aus Tab. 22 und 23 geht hervor, daß das Grobkorn fast ausschließlich aus reinem  $\text{SiO}_2$  besteht; diese Tatsache tritt bei der Mikrosondenanalyse noch stärker in Erscheinung. Die gesamten Verunreinigungen haben sich demnach im Feinkornanteil angereichert. Anhand des Masrock-Schliffbildes (vgl. Abb. 16 in Kap. 4.1.1.1) ist diese Reinheit des Grobkorns zu erwarten.

Die erheblichen Konzentrationsunterschiede im Feinkorn zwischen der Laser- und Mikrosondenanalyse können folgendermaßen erklärt werden. Der Laser liefert aufgrund der relativ großen Verdampfungsmenge einen Integralwert der Oxidkonzentrationen im Feinkorn; die hohen relativen Standardabweichungen deuten auf eine inhomogene Verteilung der Oxide im Feinkorn hin. Da die Mikrosonde das Feinkorn punktförmig analysiert, besteht die Möglichkeit einer unmittelbaren Erfassung der angereicherten Stellen im Feinkorn. Die für eine Mikrosondenanalyse ungewöhnlich hohen Standardabweichungen deuten auf eine nahezu punktförmige unregelmäßige Verteilung der Oxide im Feinkorn hin.

Auf diese Weise lassen sich auch die unterschiedlichen Konzentrationswerte für das  $\text{TiO}_2$  erklären.  $\text{TiO}_2$  zeigt bei der Laseranalyse die größten Standardabweichungen, so daß man auf eine stark inhomogene Verteilung des  $\text{TiO}_2$  schließen kann. Es besteht die Möglichkeit, daß aufgrund der relativ wenigen Meßpunkte der Mikrosonde keine  $\text{TiO}_2$ -haltigen Stellen zur Analyse gelangt sind.

Die mit der Laseranalyse gemessene hohe  $\text{TiO}_2$ -Konzentration im Grobkorn könnte ebenfalls auf eine stark inhomogene Verteilung von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln hindeuten, da die Mikrosonde bei 15 Meßpunkten kein  $\text{TiO}_2$  nachgewiesen hat. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß ein Teil der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration im Grobkorn auf "Laserdurchschüsse" ins Feinkorn und auf schlechte Fokussierung des Grobkornbereichs zurückzuführen ist.

Die EDAX-Analyse lieferte in beiden Kornbereichen offensichtlich zu niedrige  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen, so daß anhand dieser Analysen keine Verifizierung der o.g. Ergebnisse durchgeführt werden konnte.

Inhomogenitätsanalysen des Werkstoffs Masrock haben gezeigt, daß der Grobkornbereich des Masrock aus äußerst reinem  $\text{SiO}_2$  besteht. Die Frage nach inhomogen verteilten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln im Grobkorn konnte nicht zufriedenstellend gelöst werden; die Laseranalyse deutet allerdings auf  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Grobkorn hin.

Im Feinkornbereich des Werkstoffs Masrock treten die Fremdoxide in stark angereichertem Maße auf, wobei sie nicht gleichmäßig über das gesamte Feinkorn verteilt, sondern lokal angereichert sind. Diese lokale Verteilung gilt im besonderen für die Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ .

Diese unterschiedlichen Oxidkonzentrationen in den einzelnen Kornbereichen lassen sich im wesentlichen anhand des Herstellungsverfahrens erklären. Masrock ist ein im Schlickergußverfahren hergestellter Werkstoff. Durch die Entziehung von Wasser aus dem Schlicker bilden sich zuerst sog. Scherben (beim Masrock sind das die groben  $\text{SiO}_2$ -Körner), während die Verunreinigungsoxide vom Wasser mitgezogen werden und so länger beweglich bleiben. Mit zunehmender Erstarrung des Schlickers verbleiben die Oxide im Feinkorn an ihrer momentanen Stelle. Die inhomogene Verteilung der Oxide im Feinkorn wird im wesentlichen durch die Geschwindigkeit des Wasserentzuges bestimmt.

#### 5.8.2 Untersuchungen an Bruchflächen grobkeramischer Werkstoffe

Im folgenden Kapitel werden gebrochene CT-Proben (für die Durital-Werkstoffe) und Biegeproben (für den Werkstoff Masrock) auf Elementinhomogenitäten an den Bruchflächen untersucht. Diese Analysen wurden ebenfalls kornspezifisch bei den für jeden Werkstoff optimierten Analysebedingungen durchgeführt und mit den im vorherigen Kapitel erhaltenen Ergebnissen der Werkstoffoberflächen verglichen.

##### 5.8.2.1 Bruchflächenanalyse an Durital E90

Beim Durital E90 hat sich gezeigt, daß die Konzentration aller Verunreinigungselemente an der Bruchfläche sowohl im Fein- als auch im Grobkorn abnimmt. Die größte Konzentrationsabnahme zeigt sich bei den Oxiden  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  (vgl. Abb. 47).

In Abb. 47 sind zusätzlich die Ergebnisse für die Matrixoxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  dargestellt, die an der Bruchfläche, gegenüber der Oberflächenanalyse, keine signifikanten Änderungen innerhalb der Standardabweichungen zeigen. Die Konzentrationsabnahmen der Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  sind so gering, daß sie innerhalb des Streubandes der Meßwerte als nicht relevant angesehen werden können.

Eine Untersuchung der Bruchflächen des E90 im Rasterelektronenmikroskop hat gezeigt, daß der Riß durch das Feinkorn und entlang der Korngrenzen zwischen Grob- und Feinkorn verläuft (vgl. Abb. 48 a und Abb. 48 b).

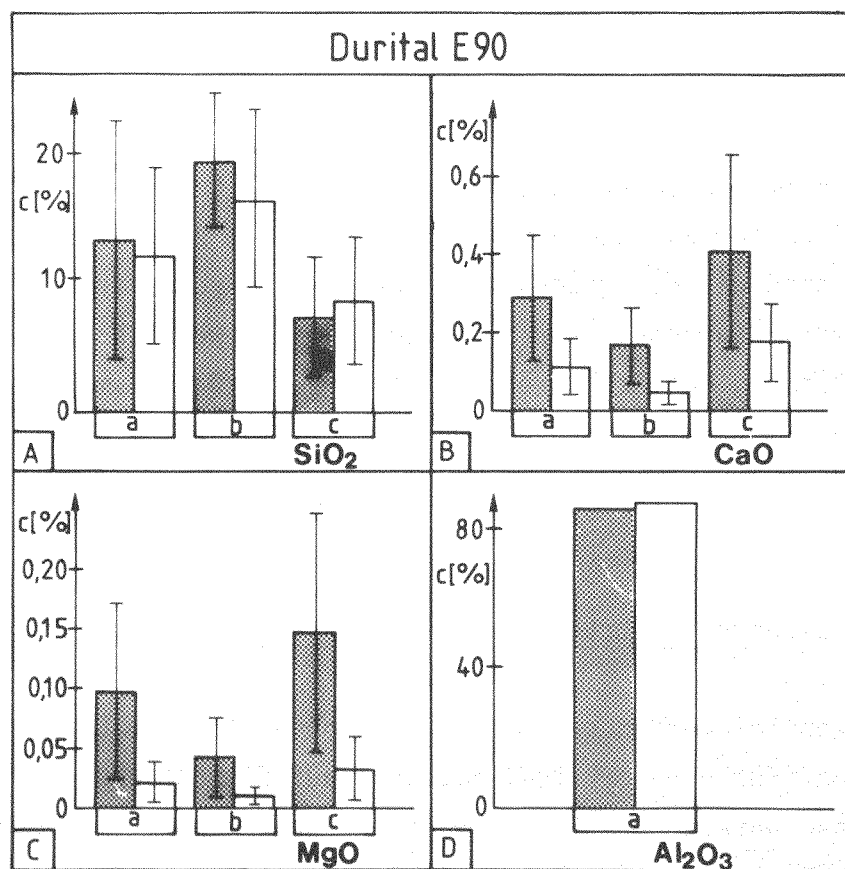


Abb. 47: Konzentrationsverteilung unterschiedlicher Oxide des Werkstoffs Durital E90 an einer Bruchfläche

- Oberflächenanalyse
- Bruchflächenanalyse
- a mittlere Gesamtkonzentration
- b mittlere Konzentration im Grobkorn
- c mittlere Konzentration im Feinkorn
- I relative Standardabweichung der Konzentrationen

- Mittelwerte aus jeweils 70 Einzelmessungen -

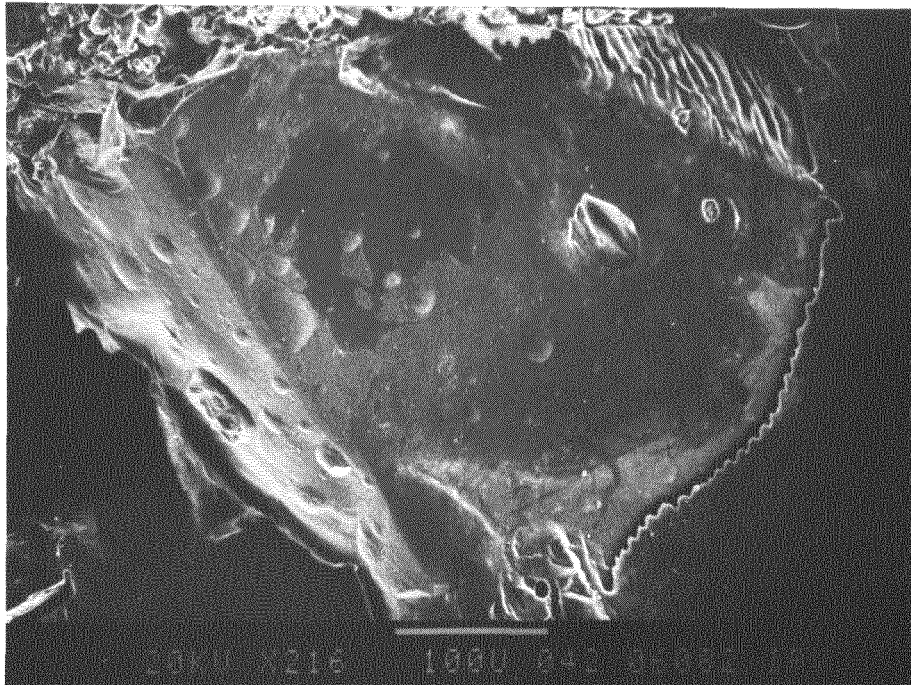


Abb. 48 a: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Bruchfläche des Werkstoffs Durital E90  
- Rißverlauf entlang eines großen Korns -

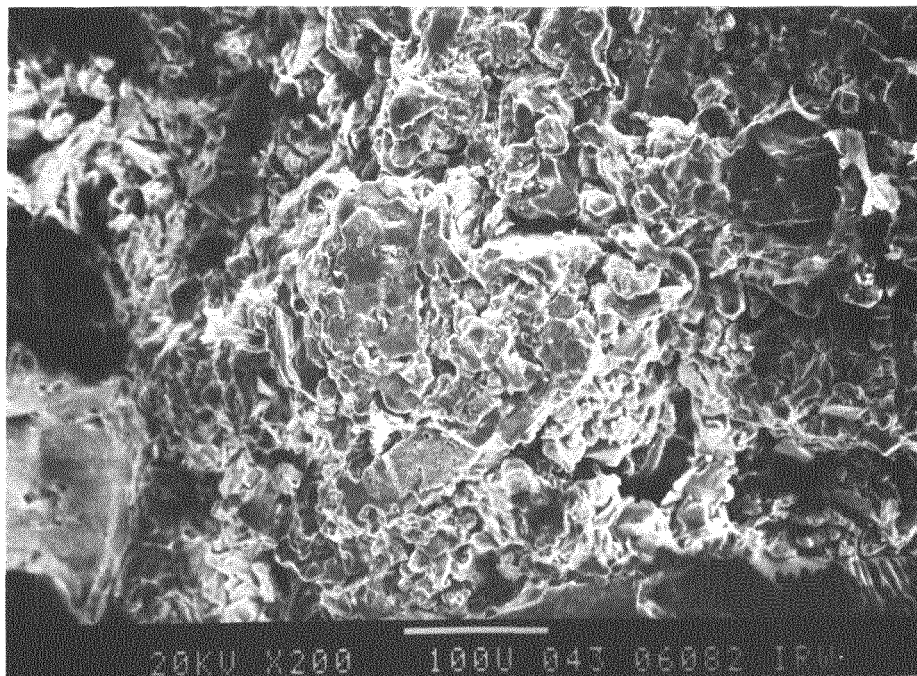


Abb. 48 b: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Bruchfläche des Werkstoffs Durital E90  
- Rißverlauf durch den Feinkornbereich -

Abb. 47 zeigt für die Oxide  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  eine signifikante Konzentrationsabnahme im Grobkorn der Bruchfläche. Aus Abb. 48 a ist zu erkennen, daß der Riß u.a. entlang der groben Körner verläuft, so daß diese Körner aus der Bruchfläche herausragen. Dadurch wird die Identifizierung und Fokussierung dieser Körner mit Hilfe der Mikroskopeinrichtung des Lasers erheblich vereinfacht; weiterhin ist ein "Durchschießen" der Körner kaum mehr möglich, da das gesamte grobe Korn für die Analyse zur Verfügung steht.

Die Laseranalyse des reinen Grobkorns liefert jetzt ähnliche Ergebnisse wie die Mikrosondenanalyse des Grobkorns an den glatten Oberflächen. Durch die äußerst geringe Eindringtiefe des Elektronenstrahls der Mikrosonde in die Probenoberfläche wird ebenfalls eine ausschließliche Analyse des Grobkorns gewährleistet. Diese Analyse (vgl. Kap. 5.8.1.1) hat einen sehr reinen Mullit im Grobkorn nachgewiesen, in dem sich die Verunreinigungsoxide  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  unterhalb, respektive  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  leicht oberhalb der Nachweisgrenze befinden.

Die Laseranalyse zeigt ebenfalls für die Oxide  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  im Grobkorn äußerst geringe Konzentrationswerte. Eine Erklärung für die nicht so signifikante Konzentrationsabnahme des  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Grobkorn könnte auf eine inhomogene Verteilung dieser Oxide zurückzuführen sein, die aufgrund der geringen Meßpunkte der Mikrosonde (15 Punkte) nicht identifiziert worden ist. Im besonderen für das Oxid  $\text{TiO}_2$  ist eine inhomogene Verteilung im Werkstoff allgemein bekannt.

Demnach stellt die mehr oder weniger starke Abreicherung der genannten Oxide keinen bruchspezifischen Effekt dar. Da aufgrund des Rißverlaufs die groben Körner isoliert vom Feinkorn betrachtet werden können, handelt es sich lediglich um eine genauere Analyse des Grobkornbereiches.

Aus Abb. 47 ist zu erkennen, daß die Oxide  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  auch an der Bruchfläche des Feinkornbereichs eine Konzentrationsabnahme aufweisen.

Die Bruchfläche des Feinkornbereichs ist sehr stark zerklüftet (vgl. Abb. 48 b), so daß sich die Fokussierung des Laserstrahls auf einen äußerst kleinen Bereich beschränkt, wodurch die verdampften Probenmengen gegenüber der Oberflächenanalyse geringer werden.

Anhand der Mikrosondenanalyse konnten die Verunreinigungsoxide im Bindermaterial des Feinkorns nachgewiesen werden, wobei die Konzentration von  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  die größten Standardabweichungen zeigte (vgl. Tab. 20).

Durch die Zugabe dieser Oxide soll die Sinterfähigkeit und Mullitbildung des Werkstoffs erhöht werden<sup>79,82</sup>), so daß in CaO- und MgO-haltigen Bereichen lokale Festigkeitserhöhungen auftreten können. Diese Stellen würden dem Riß einen größeren Widerstand entgegensetzen, so daß der Riß die mit CaO und MgO angereicherten Bereiche umlaufen wird.

Die Abreicherung der Oxide CaO und MgO, sowie eine gleichbleibende Konzentration der anderen Oxide in der Bruchfläche des Feinkorns unterstützen diese Aussage. Aufgrund der geringeren Verdampfungsmengen in der Bruchfläche des Feinkorns liefert die Laseranalyse einen integralen Konzentrationswert für diejenigen Oxide, die sich in unmittelbarer Nähe der Bruchfläche befinden, so daß sich eine Abreicherung von CaO und MgO in der Bruchfläche durchaus bemerkbar macht.

Zwei weitere Effekte sind denkbar, die für die Abreicherung von CaO und MgO verantwortlich sind. Kalzium und Magnesium sind in der Natur sehr häufig auftretende Elemente, so daß die glatten Probenoberflächen eine äußere Verunreinigung durch diese Elemente erfahren haben könnten.

Die höhere Konzentration dieser Verunreinigungen im Feinkornbereich wäre dann auf die größere Porosität dieses Bereiches zurückzuführen, in dem sich die Verunreinigungen besser festsetzen können. Da die gebrochenen und die geschnittenen Proben unter identischen Bedingungen aufbewahrt, gereinigt und analysiert worden sind, müßten sich die genannten Verunreinigungen auch an den Bruchflächen bemerkbar machen.

Postuliert man einen Rißverlauf im Feinkornbereich entlang Stellen erhöhter MgO- und CaO-Konzentration, würden diese Bereiche entgegen o.g. Vermutung eine verminderte Festigkeit besitzen. Falls diese Stellen an der Oberfläche eine sehr lockere Bindung zum Feinkorn besitzen, könnten sie durch den Reinigungsprozeß im Ultraschallbad abplatzen und so eine scheinbare Abreicherung an der Bruchfläche hervorrufen. Dieses Abplatzen müßte dann allerdings an der gesamten Bruchfläche und nicht lokal erfolgen; ein solcher Prozeß erscheint allerdings sehr unwahrscheinlich. Weiterhin widerspricht ein Rißverlauf entlang Stellen erhöhter CaO- und MgO-Konzentration dem Zweck der Dotierung des Werkstoffs mit diesen Oxiden.

Aus den dargelegten Gründen erscheinen die beiden letztgenannten Effekte für die Abreicherung von CaO und MgO an der Bruchfläche als nicht signifikant.

Die Laserlokalanalyse an Bruchflächen des Werkstoffs Durital E90 hat gezeigt, daß ein Riß sowohl entlang der Korngrenzen der groben Körner, als auch durch die Feinkornbereiche verläuft. Innerhalb des Feinkornbereichs wird vermutet, daß Stellen erhöhter MgO- und CaO-Konzentration vom Riß umgangen werden. Eine Auszählung der groben Körner in der Bruchfläche hat gezeigt, daß der Riß zu etwa 70 % entlang der groben Körner, und zu 30 % durch das Feinkorn verläuft. Demnach wird die Festigkeit des Materials im wesentlichen durch die Einbindung des Grobkorns im Feinkorn bestimmt. Diese Aussage deckt sich sehr gut mit den Herstellerangaben, die aufgrund des niedrigen E-Moduls in Verbindung mit einer geringen Biegebruchfestigkeit (vgl. Tab. 8) auf eine schwache Matrixbindung der Körner hinweisen.

Unter Temperaturbelastung wird die Festigkeit des Werkstoffs Durital E90 durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen im Werkstoff vorhandenen Fraktionen (Mullit, Korund und Binder) bestimmt (vgl. Tab. 6). Die Untersuchungen zeigen, daß die Festigkeit des Werkstoffs im wesentlichen durch die physikalischen und nicht durch die chemischen Eigenschaften der Werkstoffkomponenten beschrieben wird.

#### 5.8.2.2 Bruchflächenanalyse an Durital M70

Die Bruchflächen des Werkstoffs Durital M70 wurden ebenfalls unter den optimierten Analysenbedingungen kornspezifisch auf Inhomogenitäten untersucht. Die Ergebnisse der Bruchflächenanalyse sind in Abb. 49, im Vergleich mit den entsprechenden Oberflächenanalysen dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die Matrixoxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Bruchfläche keine signifikanten Konzentrationsänderungen gegenüber der Oberflächenanalyse aufweisen. Außer dem CaO zeigen alle anderen Oxide sowohl für den Grob- als auch für den Feinkornbereich eine Konzentrationserhöhung um den Faktor 2. Die Signifikanz dieser Konzentrationszunahme wird allerdings durch die hohen Standardabweichungen stark abgeschwächt.

Anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Bruchflächen lassen sich sowohl die hohen Standardabweichungen als auch die Konzentrationserhöhungen der meisten Oxide erklären.

Die Ausführungen in Kap. 5.8.1.2 haben gezeigt, daß sowohl das Grob- als auch das Feinkorn im wesentlichen aus Mullit besteht.



Je nach Stöchiometrie des Mullit ergeben sich Anteile an Binderton und freiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) zwischen 2 und 15 %.

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen haben gezeigt, daß der Riß ausschließlich durch die aus Binderton und Korund bestehenden Bereiche läuft; weiterhin zeigen die Bilder sehr stark zerklüftete Bruchflächen, so daß ähnlich wie beim E90, relativ wenig Material der Bruchfläche mittels Laser verdampft wird.

Im Gegensatz zum E90 verläuft der Riß nicht entlang der Korngrenzen der großen Mullitkörner; durch diesen Rißverlauf sind sowohl die großen als auch die kleinen Mullitkörner an der Bruchfläche mit einer dünnen Schicht aus Binderton und Korund überzogen. Diese Schicht ist so dünn und schmiegt sich in der Gestalt an die Körner, daß eine Unterscheidung zwischen Grob- und Feinkorn möglich ist.

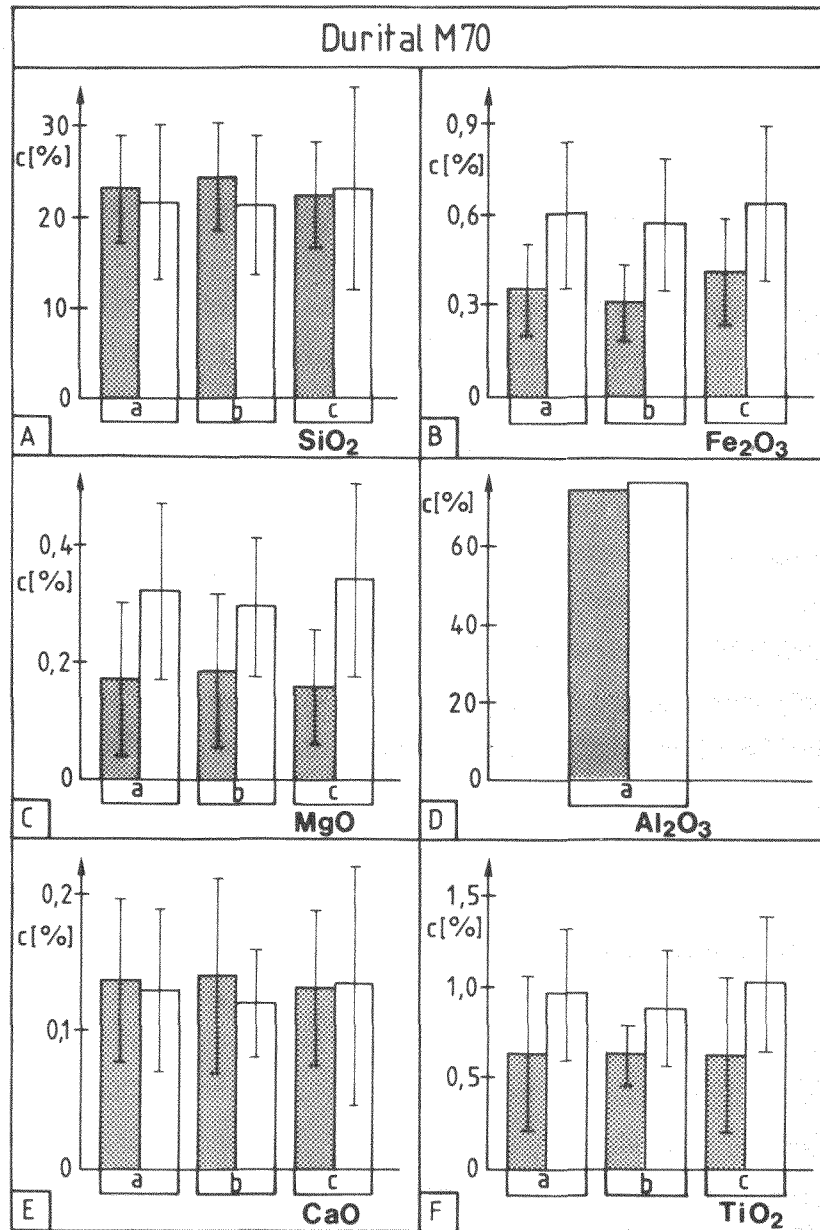
Die oberste Schicht der Bruchfläche des M70 besteht demnach nur aus Binderton und Korund; der Korund spielt für die weitere Interpretation der Ergebnisse keine Rolle. Durch die Laseranalyse an Bruchflächen werden die Verunreinigungen des Bindertons nachgewiesen (vgl. Abb. 49).

Die tatsächlichen Konzentrationen der Oxide an der Bruchfläche müßten eigentlich höher liegen und etwa der Zusammensetzung eines Bindertons (vgl. Tab. 7) entsprechen.

Die mit Hilfe der Laseranalyse nachgewiesenen geringen Konzentrationserhöhungen an der Bruchfläche kommen dadurch zustande, daß ein erheblicher Teil des unter der "Binder-Korund-Schicht" liegenden Grob- und Feinkorns, durch die Reichweite der Laserstrahlung, mitanalysiert wird. Auf diese Weise lassen sich auch die hohen Standardabweichungen erklären; hohe Konzentrationswerte ergeben sich für eine relativ dicke "Binder-Korund-Schicht", da entsprechend wenig - unterhalb dieser Schicht sich befindender - Mullit mitverdampft wird. Die niedrigeren Konzentrationswerte ergeben sich dann analog dazu aus dem umgekehrten Fall. Aufgrund der äußerst geringen Verdampfungsmengen macht sich eine Konzentrationserhöhung der Oxide in der obersten Schicht der Bruchfläche, trotz eines integralen Analysenwertes über Binder und Mullit, durchaus bemerkbar.

Ein Beweis für die Anwesenheit des Binders an der Bruchfläche kann in der sich kaum ändernden Konzentration des  $\text{CaO}$  gesehen werden. Nach Herstellerangaben handelt es sich um einen  $\text{CaO}$ -armen Binder mit etwa 0,1 %  $\text{CaO}$ . Diese Konzentration entspricht etwa dem  $\text{CaO}$ -Gehalt des Mullit, so daß an der Bruch-





**Abb. 49:** Konzentrationsverteilung unterschiedlicher Oxide des Werkstoffs Durital M70 an einer Bruchfläche

- ▨ Oberflächenanalyse
- Bruchflächenanalyse
- a** mittlere Gesamtkonzentration
- b** mittlere Konzentration im Grobkorn
- c** mittlere Konzentration im Feinkorn
- I relative Standardabweichung der Konzentrationen

- Mittelwerte aus jeweils 70 Einzelmessungen -

fläche keine erhöhte CaO-Konzentration gemessen werden kann. Die Ergebnisse in Abb. 49 zeigen, daß die Konzentrationsänderungen der Oxide an den Bruchflächen nicht auf äußere Verunreinigungen zurückzuführen sind. Im Gegensatz zum Durital E90 hätten beim M70 nur die gebrochenen Proben eine zusätzliche Verunreinigung erfahren; aufgrund der identischen Analysenbedingungen ist ein solcher Effekt nahezu auszuschließen. Wären äußere Verunreinigungen für diese Konzentrationserhöhungen verantwortlich, müßte CaO stärker, bzw.  $\text{TiO}_2$  gar nicht in Erscheinung treten.

Aufgrund des extrem hohen Mullitgehaltes des Durital M70 können die Verunreinigungsoxide des geringen Binderanteils an glatten Oberflächen nicht erfaßt werden; sie befinden sich im Streubereich der Meßwerte.

Da der Riß allerdings durch diesen Binder verläuft, werden die entsprechenden Oxide des Binders an den Bruchflächen mit erhöhter Konzentration nachgewiesen. Durch die integrale Messung der Laseranalyse ergeben sich niedrigere Konzentrationswerte als die tatsächlich an der Bruchfläche vorhandenen.

Die Ausführungen haben gezeigt, daß das Bruchverhalten des Durital M70 durch die Festigkeit des Binders beschrieben wird. Die Einbindung der Körner in diesen Binder ist sehr gut, da ein Rißverlauf an den Grenzen der Körner nicht festgestellt werden konnte. Dieses wird durch eine hohe Biegebruchfestigkeit in Verbindung mit einem relativ hohen E-Modul bestätigt (vgl. Tab. 8). Weiterhin äußert sich die festere Einbindung der Körner in die Matrix, gegenüber dem Durital E90, durch einen höheren  $K_{IC}$ -Wert des Durital M70.

Die geringen Mengen an Korund im Durital M70 lassen, gegenüber dem Durital E90, auf günstigere Eigenschaften unter Temperaturbelastung schließen; ein Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (vgl. Tab. 8) zeigt für Durital E90 einen um 100 % höheren Wert.

Bezüglich eines Einsatzes dieser Werkstoffe unter hohen Temperaturen, weist Durital M70 erheblich bessere Eigenschaften auf als Durital E90.

### 5.8.2.3 Bruchflächenanalyse an Masrock ( $\text{SiO}_2$ )

Der Werkstoff Masrock wurde ebenfalls an den Bruchflächen auf Elementinhomogenitäten untersucht. Mit Hilfe der Mikroskopeinrichtung der Laseranordnung konnte die Bruchfläche nicht mehr in einen Grob- und Feinkornbereich geteilt werden, da die stark zerklüftete Bruchfläche das Licht diffus reflektierte. Aus diesem Grunde erwies sich eine Fokussierung des Laserstrahls auf die Bruchfläche als äußerst schwierig, so daß von vornherein mit erheblichen Standardabweichungen der Konzentrationswerte gerechnet wurde.

Die Konzentrationswerte der einzelnen Oxide werden deshalb mit den mittleren Gesamtkonzentrationen (Mittelwert der Konzentrationen aus Grob- und Feinkorn, gewichtet mit deren Anteil am Gesamtwerkstoff) des Werkstoffs verglichen.

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen haben einen Aufschluß über den Rißverlauf im Masrock ergeben. In Abb. 50 ist eine für die gesamte Bruchfläche repräsentative Rasteraufnahme dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der Riß zum größten Teil durch den Feinkornbereich des Werkstoffs läuft; vereinzelt werden auch grobe Körner (am rechten und linken Bildrand) vom Riß an den Korngrenzen umlaufen.

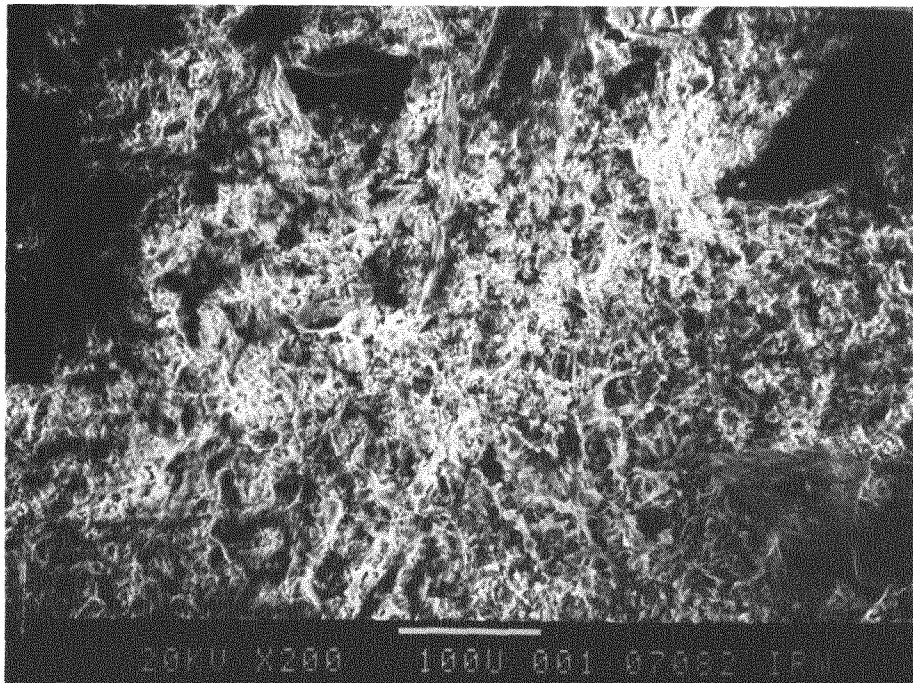
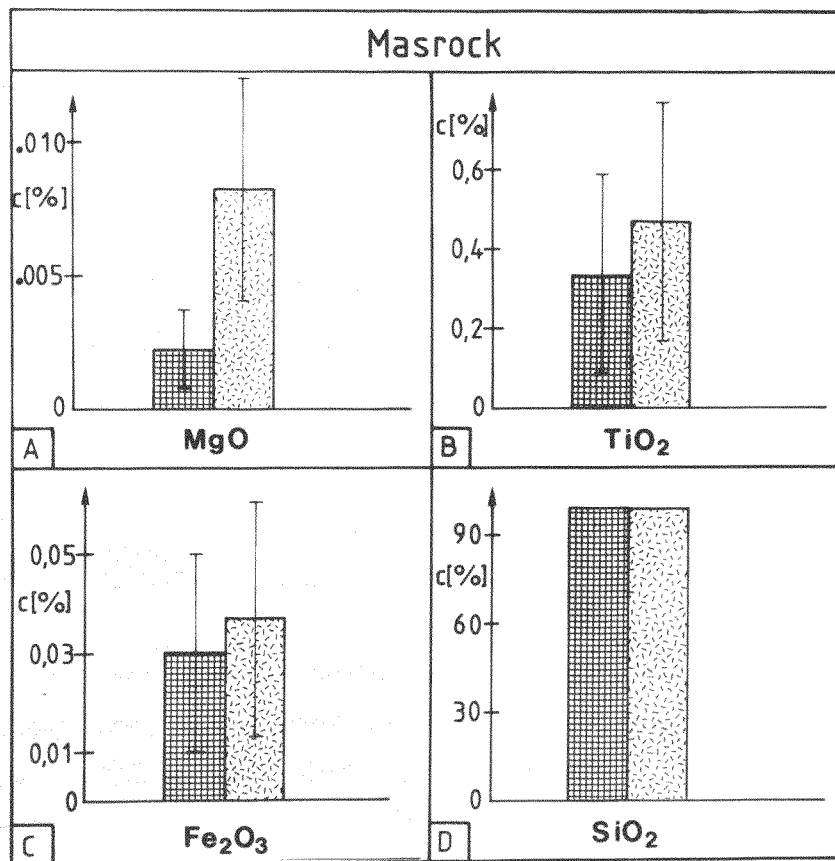


Abb. 50: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Bruchfläche des Werkstoffs Masrock

Die Laseranalyse der Bruchfläche zeigt folgendes Ergebnis (vgl. Abb. 51). Die Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgO}$  zeigen an der Bruchfläche eine leichte Konzentrationserhöhung; aufgrund der erwarteten hohen Standardabweichungen sind diese Erhöhungen nicht signifikant. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erscheint die Angabe relativer Standardabweichungen als nicht sinnvoll, da sich der Konzentrationsmittelwert der Oberflächenanalyse nur aus dem im Feinkorn nachgewiesenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergibt. Die nicht dargestellten Oxide  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  (berechnet) zeigen gegenüber der Oberflächenanalyse keine Veränderung. Mit Hilfe der Abb. 50 und der in Kap. 5.8.1.2 dargestellten Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (vgl. Tab. 23) lassen sich die Ergebnisse in Abb. 51 erklären.



**Abb. 51:** Konzentrationsverteilung unterschiedlicher Oxide des Werkstoffs Masrock an einer Bruchfläche

- mittlere Gesamtkonzentration (Oberfläche)
- ▨ mittlere Gesamtkonzentration (Bruchfläche)
- I relative Standardabweichung der Konzentrationen

- Mittelwerte aus jeweils 70 Einzelmessungen -

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme zeigt, daß der Bruch vornehmlich durch den Feinkornbereich verläuft. Entsprechend der Mikrosondenanalyse müßten dann allerdings die Verunreinigungsoxide an der Bruchfläche in noch stärkerem Maße in Erscheinung treten. Da durch die Laseranalyse auch ein nicht zu bestimmender Anteil an fast verunreinigungsfreiem Grobkorn zur Analyse gelangt, wird die zu erwartende Oxidanreicherung an der Bruchfläche stark abgeschwächt; auf diese Weise können auch die hohen Standardabweichungen der Konzentrationswerte erklärt werden.

Weiterhin zeigte die Mikrosondenanalyse (Oberflächenanalyse) im Feinkorn, gegenüber der Laseranalyse, eine um den Faktor 100 höhere MgO-Konzentration (vgl. Tab. 22 und Tab. 23). Da nach Abb. 50 an der Bruchfläche mehr Fein- als Grobkorn analysiert wird, muß die Laseranalyse auch für MgO die signifikanteste Konzentrationserhöhung nachweisen; Abb. 51 zeigt eine MgO-Konzentrationserhöhung um den Faktor 3,5.

Für CaO und  $Al_2O_3$  müßten ähnlich starke Konzentrationserhöhungen an der Bruchfläche auftreten. Durch die in Kap. 5.8.1.2 nachgewiesene stark inhomogene Verteilung dieser Oxide und durch die zusätzliche Analyse von Grobkorn (sowohl an der Oberfläche als auch direkt unter dem Feinkorn der Bruchfläche), können diese Konzentrationserhöhungen, wie Abb. 51 zeigt, enorm abgeschwächt werden.

Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Laseranalyse an Bruchflächen und den Ergebnissen der Mikrosondenanalyse an glatten Oberflächen des Werkstoffs Masrock konnte folgendes gezeigt werden: der Rißverlauf im Werkstoff führt zum größten Teil durch den Feinkornbereich und teilweise entlang der Korngrenzen der groben Körner.

Im Vergleich zu den Durital-Werkstoffen nimmt Masrock bezüglich des Rißverlaufs eine Mittelstellung zwischen diesen Werkstoffen ein. Die groben Körner sind besser in die Matrix eingebunden als beim Durital E90, jedoch schlechter als beim M70. Dieser Sachverhalt äußert sich in einer hohen Biegebruchfestigkeit (ähnlich dem M70) und einem relativ niedrigen E-Modul (ähnlich dem E90; vgl. Tab. 8).

### 5.8.3 Untersuchungen an in HTR-Testhelium ausgelagerten keramischen Werkstoffen

Die drei grobkeramischen Werkstoffe - Durital E90, Durital M70 und Masrock -, sowie zehn feinnullitische Werkstoffe, wurden 1330 h in HTR-Testhelium (vgl. Kap. 4.1.3) bei einer Temperatur von 950°C ausgelagert.

Alle Proben wurden vor und nach der Auslagerung vermessen und gewogen, sowie mit Hilfe der optimierten Analysenbedingungen kornspezifisch nachuntersucht. Die ausgelagerten grobkeramischen Proben sind mit den in Kap. 5.8.1 oberflächenspezifisch analysierten Proben identisch.

Im Verlauf der Nachuntersuchungen zeigten sich für einige Oxide auslagerungsbedingte Konzentrationsunterschiede, so daß die grobkeramischen Proben in der Mitte geschnitten und dort ebenfalls kornspezifisch analysiert worden sind. Auf diese Weise sollten eventuell vorhandene Konzentrationsgradienten ermittelt werden.

Abb. 52 zeigt eine schematische Darstellung der Probenbereiche, die vor (Probenoberfläche) und nach (Probenoberfläche und Schnittfläche) der Auslagerung analysiert worden sind. Die feinsmullitischen Werkstoffe wurden nur an der Oberfläche qualitativ auf Elementinhomogenitäten untersucht.

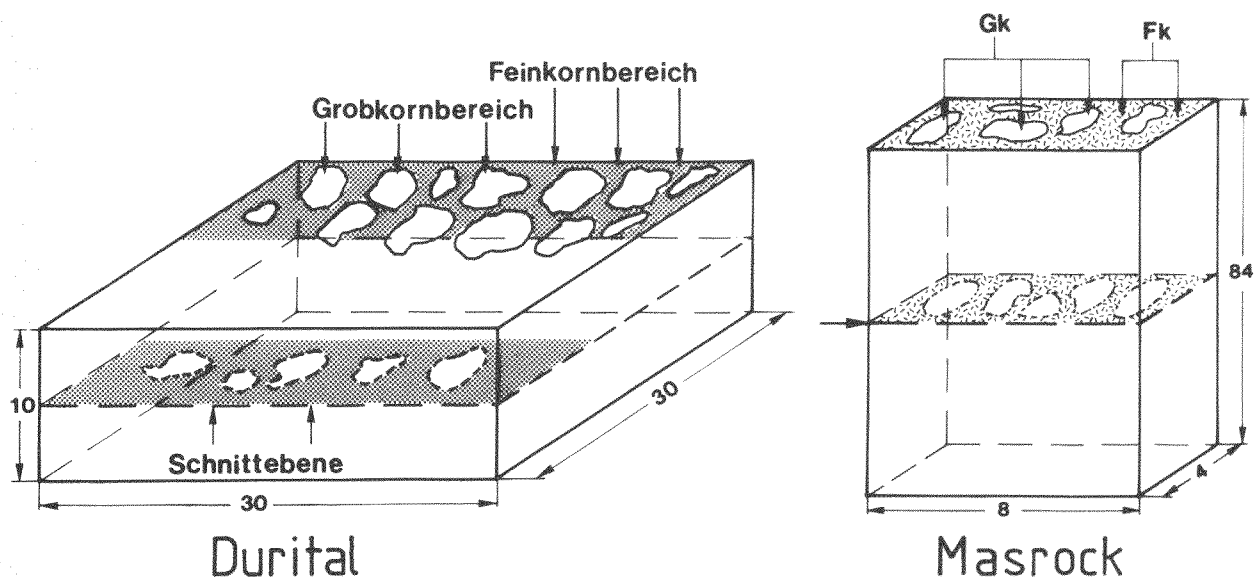


Abb. 52: Analysierte Probenbereiche der Werkstoffe Durital und Masrock

Die Dotierung des Testgases Helium wurde am Ofenein- und ausgang chromatographisch bestimmt; die Ofeneingangswerte stimmen sehr gut mit den Daten des Hersteller-Zertifikates überein.

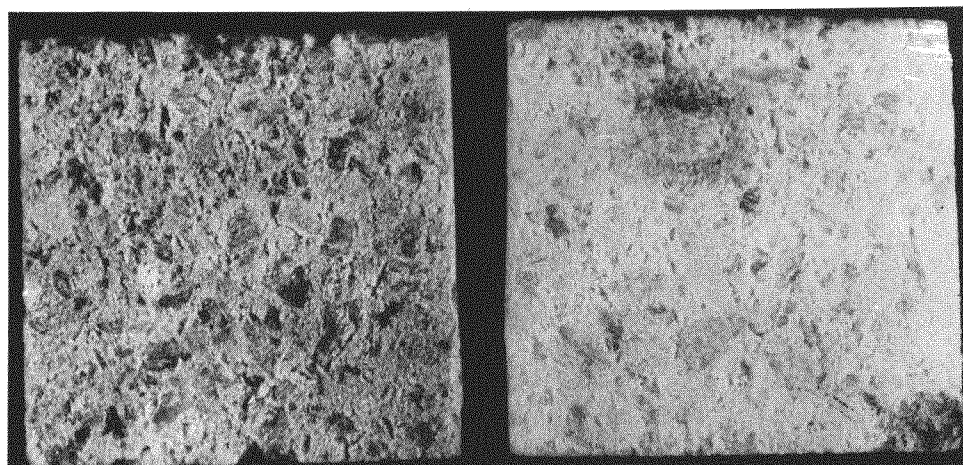
Am Ofenausgang wurde eine erhöhte Konzentration an CO und H<sub>2</sub>O, respektive eine Konzentrationsabnahme von CH<sub>4</sub> gemessen. Die Abnahme an CH<sub>4</sub>, bzw. die Zunahme von CO ist auf eine Reaktion zwischen Methan und Sauerstoff zurückzuführen ( $2 \text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ). Die Zunahme von H<sub>2</sub>O ist sowohl auf die genannte, als auch auf eine Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff ( $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ ) zurückzuführen. Mit Hilfe thermodynamischer Daten

und dem Verhältnis von  $H_2O$  zu  $H_2$  (24,8 vpm  $H_2O$  und 560 vpm  $H_2$ ) wurde aus der o.g. Reaktionsgleichung der Sauerstoffpartialdruck zu  $9 \cdot 10^{-19}$  bar bestimmt.

#### 5.8.3.1 In HTR-Testhelium ausgelagertes Durital E90

Nach der Auslagerung wurden die E90-Proben vermessen, gewogen und optisch analysiert. Die Probendimensionen zeigen nach der Auslagerung keine Veränderungen; ein Gewichtsverlust der Proben von etwa 0,1 ‰, bezogen auf das Ausgangsgewicht, ist nicht signifikant und kann auf das Abdampfen organischer Substanzen (Reinigungsmittel wie Aceton und Alkohol, sowie beim Schneiden der Keramiken benutzte Kühleöle befinden sich in den Poren) aus dem Werkstoff zurückgeführt werden.

Das optische Erscheinungsbild der ausgelagerten Proben zeigt erhebliche Unterschiede zu den nicht ausgelagerten Proben (vgl. Abb. 53).



1330 h ausgelagert

nicht ausgelagert

Abb. 53: Vergleich einer 1330 h in HTR-Testhelium ausgelagerten E90-Probe mit einer nicht ausgelagerten E90-Probe

Auffallend ist eine gleichmäßige Graufärbung der ausgelagerten Probe, sowie ein erheblich poröser erscheinender Feinkornbereich als vorher. Die groben Mullitkörner weisen ebenfalls vereinzelt Risse und Sprünge auf, jedoch treten diese Effekte schwächer als im Feinkornbereich in Erscheinung; einige Mullitkörner weisen nach der Auslagerung Riefen auf.



Die Graufärbung der Probe kann auf eine Reduzierung des  $\text{TiO}_2$  zu  $\text{TiO}$ , bzw. auf eine Spinellbildung der Eisen- und Titanoxide zurückgeführt werden. Ein Grund für den poröser erscheinenden Feinkornbereich kann in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Korund und Mullit (vgl. Tab. 6) gesehen werden; dadurch entstehen Spannungen im Werkstoff, die letztendlich zu Rissen führen können (vgl. Abb. 53). Nach einer Temperaturbehandlung auftretende Risse und Sprünge an Werkstoffoberflächen können auch auf ein Entgasen der Probe hindeuten.

Die mit Hilfe der Laseranalyse durchgeführte Nachuntersuchung der E90-Proben ergibt für die Oxide  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  erhebliche Konzentrationsunterschiede, in bezug auf die gleiche Analyse vor der Auslagerung. In Abb. 54 sind die Analyseergebnisse dieser zwei Oxide und der Matrixoxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  dargestellt. Die nicht explizit aufgeführten Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  zeigen nach der Auslagerung keine Konzentrationsänderungen in den einzelnen Kornbereichen.

Für das  $\text{SiO}_2$  zeigt sich im Grobkorn nach der Auslagerung sowohl an der Probenoberfläche, als auch im Probeninnern eine leichte Konzentrationsabnahme, die unter Betrachtung der relativen Standardabweichungen als nicht signifikant angesehen werden kann. Unter reduzierender Atmosphäre in Anwesenheit von  $\text{SiO}$ , wandelt sich ein  $\text{A}_2\text{S}$ -Schmelzmullit bei einer Temperatur zwischen  $800^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  in einen AS-Mullit um (vgl. Kap. 4.1.1.5 und Konopicky in <sup>81</sup>). Konopicky konnte die Anwesenheit von  $\text{SiO}$  - entsprechend einem  $\text{O}_2$ -Defekt im Mullitgitter - durch abdampfendes  $\text{SiO}$  während einer Glühung in Luft bei  $1330^\circ\text{C}$  nachweisen. Postuliert man für den ausgelagerten Schmelzmullit E90 ebenfalls eine Umwandlung zu AS-Mullit, so können die in den Mullitkörnern auftretenden Risse und Sprünge auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von AS- und  $\text{A}_2\text{S}$ -Mullit (vgl. Tab. 6) zurückgeführt werden. Ein Abdampfen von  $\text{SiO}$  würde die leichte Konzentrationsabnahme im Grobkorn erklären; aufgrund des niedrigen  $\text{SiO}$ -Partialdruckes (berechnet zu  $2 \cdot 10^{-12}$  bar), wird ein merkliches Abdampfen von  $\text{SiO}$ , oder einer ähnlich flüchtigen Suboxidverbindung, ausgeschlossen. Es besteht die Möglichkeit, daß der AS-Mullit durch den Beschuß mit Laserstrahlen etwas schwächer angeregt wird, so daß eine scheinbare Konzentrationsabnahme des  $\text{SiO}_2$  im Grobkorn entsteht. Im Feinkorn ist für das  $\text{SiO}_2$  keine Konzentrationsänderung zu erkennen. Eine Umwandlung der Mullite im Feinkorn zu AS-Mullit würde sich auch bei einer tatsächlich schlechteren Anregung dieses Mullit kaum in einer Konzentrationsabnahme des  $\text{SiO}_2$  äußern, da der Anteil an Mullit im Feinkorn sehr gering ist.

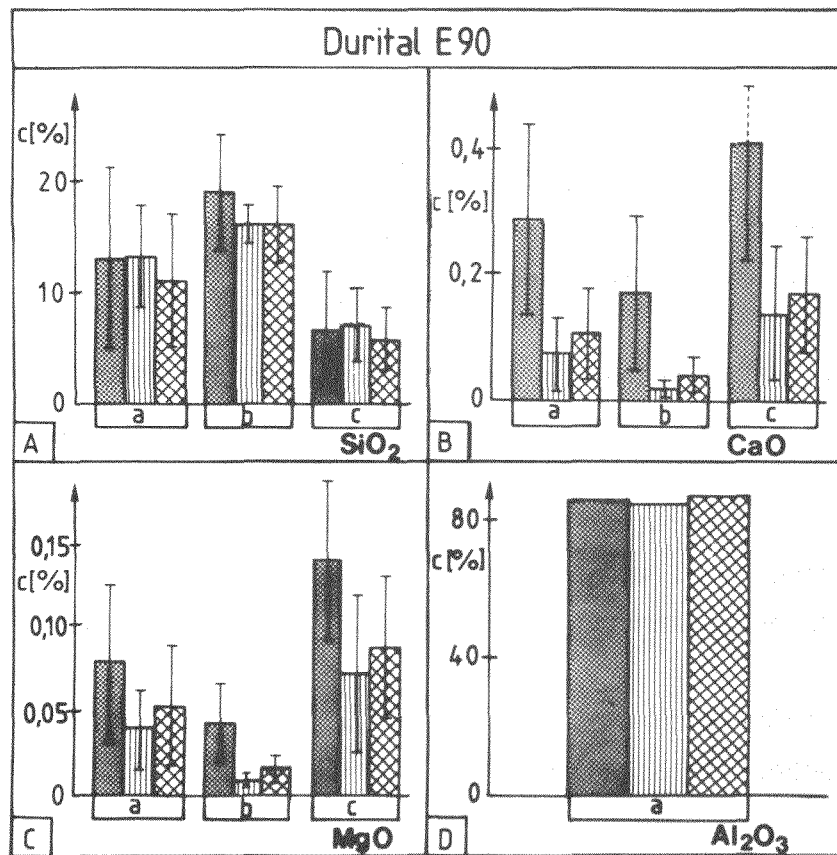


Abb. 54: Konzentration verschiedener Oxide des Werkstoffs Durital E90 vor und nach der Auslagerung in HTR-Testhelium

- [a] mittlere Gesamtkonzentration
- [b] mittlere Konzentration im Grobkornbereich
- [c] mittlere Konzentration im Feinkornbereich
- [ ] Oberflächenanalyse vor Auslagerung
- [ ] Oberflächenanalyse nach Auslagerung
- [ ] Analyse der Probenmitte nach Auslagerung
- I relative Standardabweichung der Konzentrationen

- Mittelwerte aus jeweils 70 Einzelmessungen -

Die Oxide CaO und MgO weisen nach der Auslagerung etwa ähnliche Konzentrationsänderungen in den einzelnen Kornbereichen auf. Für beide Oxide nimmt die Konzentration sowohl im Grob- als auch im Feinkornbereich an der Oberfläche nach der Auslagerung ab. Die nach Auslagerung analysierte Probenmitte zeigt in beiden Kornbereichen eine noch stärkere Verarmung an CaO und MgO als die Probenoberflächen; diese Effekte sind beim CaO gravierender als beim MgO. Es scheint so, als würden die Oxide vom Probeninnern nach außen diffundieren. Da aber die Konzentration im Probeninnern geringer ist als an der Oberfläche, kann es sich nicht um einen Diffusionsprozeß gemäß dem Fick'schen Gesetz handeln; außerdem könnten nach diesem Gesetz nicht so er-

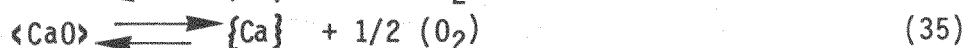
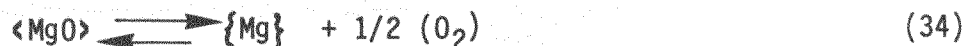
hebliche Mengen an CaO und MgO diffundieren. Dieser Effekt eines Teilchen-transportes von Stellen niedriger Konzentration zu Stellen höherer Konzentration soll im folgenden als Wanneneffekt bezeichnet werden; für einige Oxide in Graphit ist dieser Effekt bekannt.

Mikrosondenanalysen hatten gezeigt, daß CaO und MgO fast ausschließlich in den Korngrenzen des Feinkornbereiches zu finden sind, so daß eine Diffusion entlang der Korngrenzen angenommen wird. Die Schmelzdiagramme der beiden Dreistoffsysteme (CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> und MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>) zeigen (vgl. Abb. 55 a und 55 b), daß die tiefste eutektische Schmelztemperatur für das CaO bei 1170°C, respektive für das MgO bei 1355°C liegt. Bei einer Auslagerungstemperatur von 950°C können sich dann in den Korngrenzen viskose Eutektika mit hohem Diffusionskoeffizienten bilden. Die auslagerungsbedingte Zunahme der Porosität kann die Diffusionsgeschwindigkeit zusätzlich erhöhen. Aus Abb. 54 scheint die Diffusion des CaO stärker als die des MgO zu sein; der niedrigere Schmelzpunkt von 1170°C könnte hierfür verantwortlich sein.

Die in gleicher Weise abnehmende Konzentration im Grobkorn kann nur durch einen Diffusionsmechanismus der Oxide vom Grob- ins Feinkorn erklärt werden. Im Feinkorn werden dann CaO und MgO nach dem o.g. Mechanismus weitertransportiert.

Nach diesen dargelegten Erklärungen müßten die Oxide CaO und MgO im Feinkornbereich an der Oberfläche stark angereichert sein; aus Abb. 54 ist zu erkennen, daß ein Wegtransport dieser Oxide von der Oberfläche stattgefunden haben muß.

Unter der Annahme der Aufspaltung des MgO und CaO in Magnesium (Kalzium) und Sauerstoff nach den Gleichungen



errechnen sich anhand der entsprechenden thermodynamischen Daten folgende Partialdrücke für Mg und Ca.

$$P_{\text{Mg}} = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ bar}$$

$$P_{\text{Ca}} = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ bar.}$$

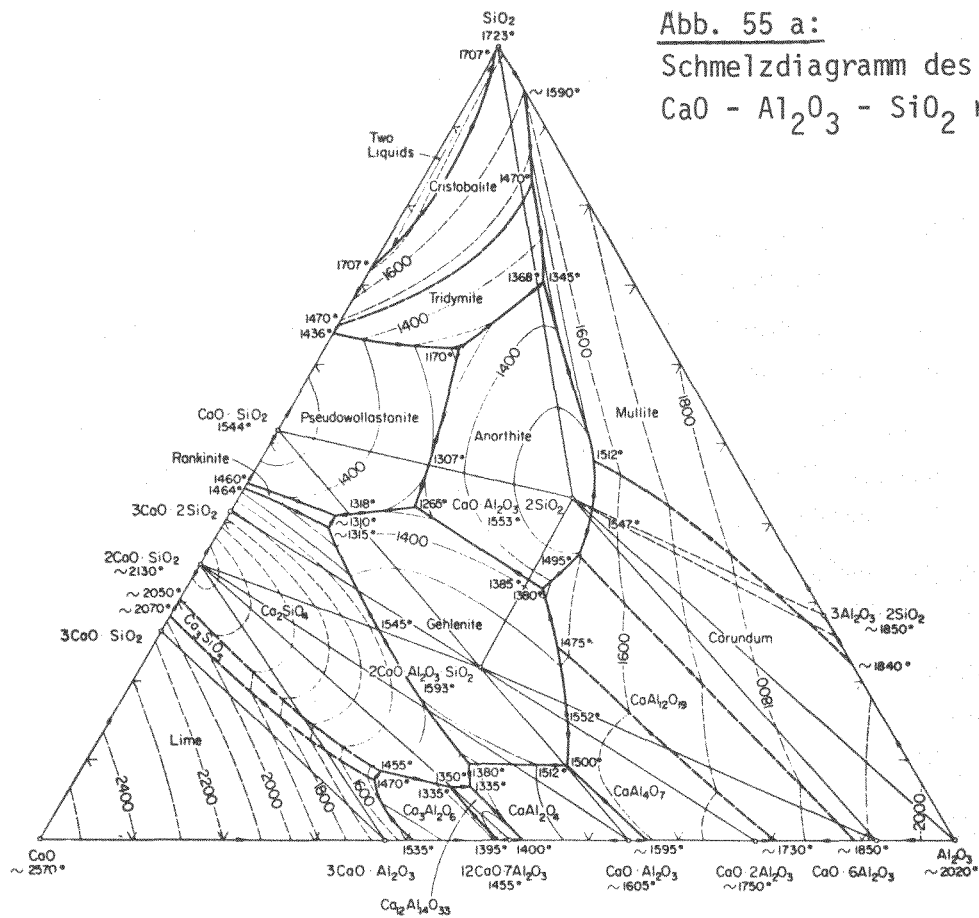


Abb. 55 a:  
Schmelzdiagramm des Dreistoffsystems  
 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  nach 85)

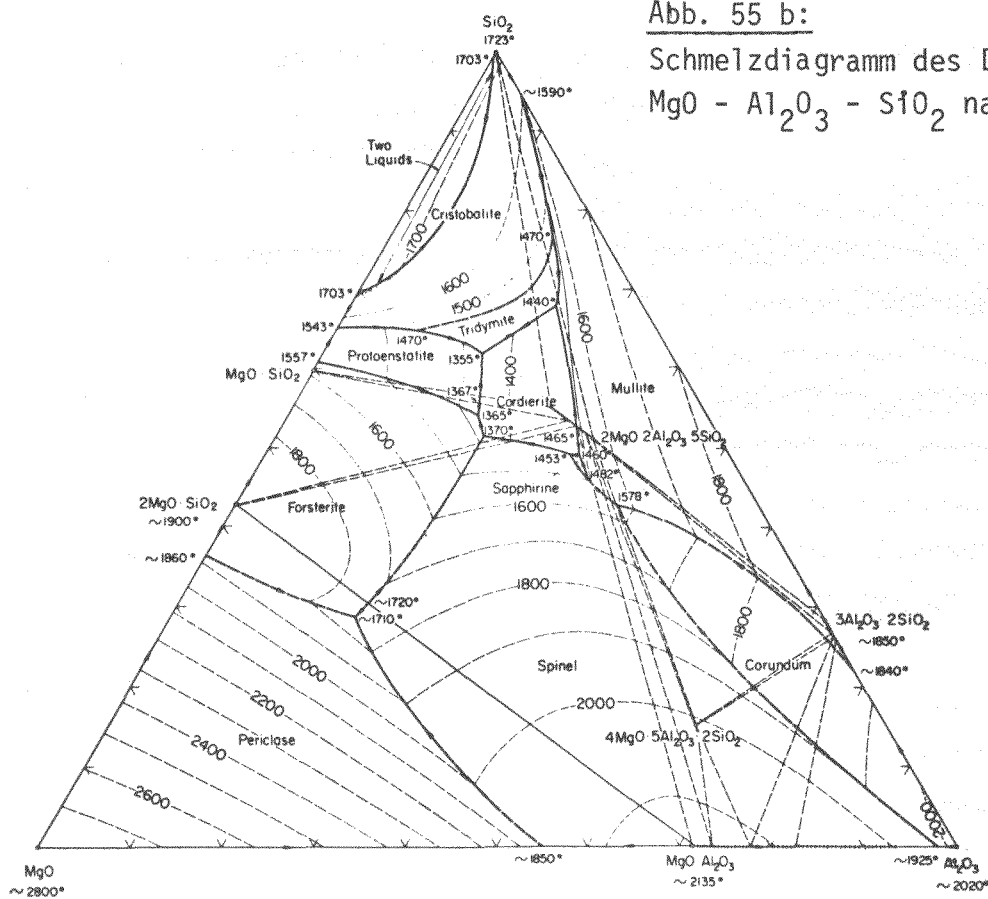


Abb. 55 b:  
Schmelzdiagramm des Dreistoffsystems  
 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  nach 85)

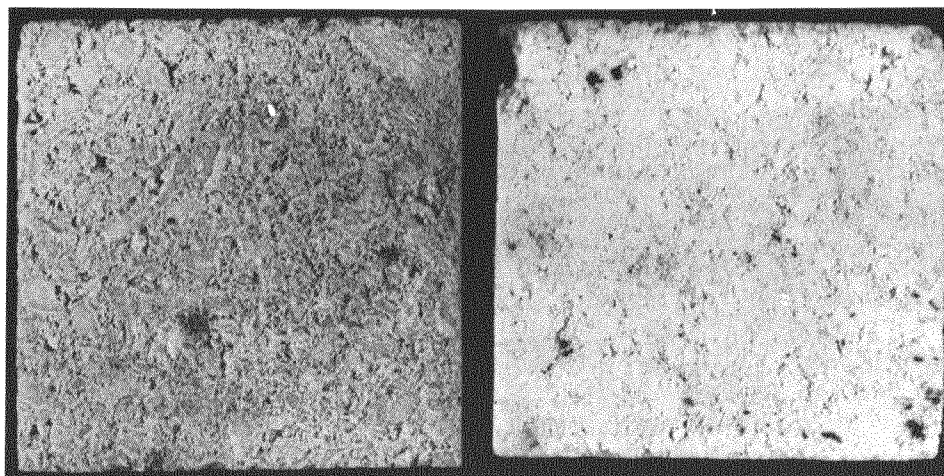
Bei diesen niedrigen Partialdrücken und der in dieser Rechnung nicht berücksichtigten Bindung von CaO und MgO im Werkstoff selbst, ist mit einem Abdampfen von Mg und Ca in der aus Abb. 54 hervorgehenden Größenordnung nicht zu rechnen.

Es besteht die Möglichkeit, daß CaO und MgO im Ofen von den Quarz-Proben-trägern aufgenommen worden sind; da die Auflageflächen der Proben auf diesen Trägern nur punktuell war, müßte sich dieses Phänomen in einer größeren Streuung der CaO- und MgO-Konzentrationen äußern.

Mikrosondenanalysen der ausgelagerten E90-Proben, sowie Untersuchungen der Quarz-Probenträger und des Quarzrohres im Ofen, sollen weitere Aufschlüsse über den Verbleib des CaO und MgO geben.

#### 5.8.3.2 In HTR-Testhelium ausgelagertes Durital M70

Die Durital M70-Proben zeigen ebenfalls nach der Auslagerung keine Dimensionsänderungen, sowie einen nicht relevanten Gewichtsverlust von 0,6 ‰. Nach der Auslagerung besitzen die M70-Proben eine gleichmäßige Rosafärbung (vgl. Abb. 56), die auf die Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hindeutet. Weiterhin zeigt Abb. 56 eine erhebliche Zunahme an Rissen und Sprüngen im Feinkornbereich, sowie eine leichte Strukturierung der groben Mullitkörner.



1330 h ausgelagert

nicht ausgelagert

Abb. 56: Vergleich einer 1330 h in HTR-Testhelium ausgelagerten M70-Probe mit einer nicht ausgelagerten M70-Probe

Die Ursachen für die nach der Auslagerung entstandenen Risse und Sprünge im Werkstoff können ähnlich wie beim Durital E90, auf ein Entgasen (organische Stoffe im Material) und auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der im Werkstoff vorhandenen Phasen zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse der Nachuntersuchungen sind in gleicher Weise wie beim Durital E90 aufgetragen und in Abb. 57 zusammengestellt. Die nicht abgebildeten Oxide  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen nach der Auslagerung keine Konzentrationsunterschiede im Vergleich zu den Oberflächenanalysen der nicht ausgelagerten Proben.

In Abb. 57 zeigen die Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$  ein ähnliches Verhalten. Die Konzentration der Oxide nimmt im Grobkornbereich nach der Auslagerung ab und im Feinkornbereich etwa um den gleichen Betrag zu, so daß die Gesamtkonzentration der Oxide vor und nach der Auslagerung etwa unverändert bleibt. Aufgrund dessen muß in der Probe für die Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$  ein Austauschprozeß zwischen Grob- und Feinkornbereich stattfinden; weiterhin zeigt die unveränderte Gesamtkonzentration, daß kein Oxid oder Element von der Probe in irgendeiner Weise wegtransportiert worden ist.

Abb. 57 zeigt für  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$ , daß der Konzentrationsunterschied nach der Auslagerung zwischen Grob- und Feinkornbereich an der Oberfläche stärker ist als im Probeninnern, so daß der Konzentrationsaustausch an der Probenoberfläche stärker zu sein scheint.

Es ist zu vermuten, daß die Oxide des Grobkorns in den Binder und nicht in die Mullitkörner des Feinkornbereiches diffundieren. Der Diffusionsmechanismus der Oxide aus dem Grobkornbereich in den Feinkornbereich ist allerdings noch nicht geklärt.

Aufgrund der hohen Standardabweichungen kann ein solcher Diffusionsprozeß nur vermutet werden; Mikrosondenanalysen könnten eine größere Sicherheit dieser Aussagen und eine Klärung des Diffusionsmechanismus erbringen.

Die Oxide  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zeigen in den ausgelagerten M70-Proben eklatante Konzentrationsänderungen. Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist sowohl im Grob- als auch im Feinkornbereich an der Oberfläche sehr stark angereichert; im Probeninnern entsteht nach der Auslagerung eine Abreicherung, so daß ähnlich wie beim E90 ein Wanneneffekt für die Konzentration des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auftritt. Nach <sup>79)</sup> liegt die eutektische Schmelztemperatur des Eisenoxids in Mullit bei  $1073^\circ\text{C}$ ; der Charakter dieser Schmelze wird als relativ dünnflüssig angegeben. Aufgrund dieser niedrigen Temperatur kann in der Probe schon eine relativ gut beweg-

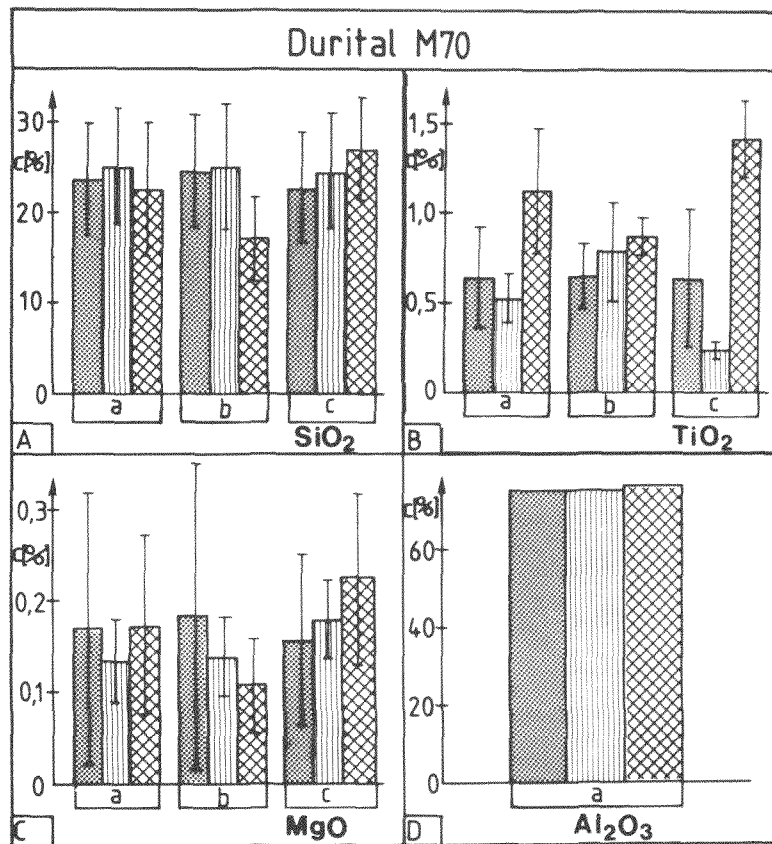


Abb. 57: Konzentration verschiedener Oxide des Werkstoffs Durital M70 vor und nach der Auslagerung in HTR-Testhelium

- a) mittlere Gesamtkonzentration
- b) mittlere Konzentration im Grobkorn
- c) mittlere Konzentration im Feinkorn
- Oberflächenanalyse vor Auslagerung
- ▨ Oberflächenanalyse nach Auslagerung
- ▤ Analyse der Probenmitte nach Auslagerung
- I relative Standardabweichung der Konzentrationen

liche Schmelze, mit sehr hohem Diffusionskoeffizienten für das Eisenoxid, gebildet werden. Dieser Diffusionsprozeß kann durch die in der Probe auftretenden Risse und Sprünge beschleunigt werden.

Die hohen Standardabweichungen und die Möglichkeit einer besseren Anregung des durch die Rosafärbung vermuteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , können die Interpretation der Ergebnisse stark beeinflussen.

Für  $\text{TiO}_2$  zeigen sich nach der Auslagerung im Grobkornbereich unter Berücksichtigung der Standardabweichungen keine signifikanten Veränderungen. An der Oberfläche des Feinkornbereiches ist  $\text{TiO}_2$  nach der Auslagerung signifikant angereichert, hingegen in der Probenmitte abgereichert, so daß für die Konzentrationsverteilung des  $\text{TiO}_2$  im Feinkorn ein Wanneneffekt entsteht.



Die Konzentrationsverteilung des  $\text{TiO}_2$  in den beiden Kornbereichen läßt auf eine Beweglichkeit des  $\text{TiO}_2$  im Feinkornbereich, respektive auf eine Unbeweglichkeit im Grobkornbereich schließen.

Es wird angenommen, daß  $\text{TiO}_2$  vom Probeninnern entlang Korngrenzen, Poren, Rissen und Sprüngen an die Oberfläche diffundiert; da aber der tiefste eutektische Schmelzpunkt des entsprechenden Titanoxids bei etwa  $1600^\circ\text{C}$  liegt, ist die enorme Konzentrationszunahme an der Oberfläche nicht ganz verständlich.

Es besteht die Möglichkeit, daß  $\text{TiO}_2$  in ein anderes, besser anregbares Oxid umgewandelt worden ist, so daß die vermeintliche Konzentrationserhöhung im wesentlichen auf andere Anregungsbedingungen zurückzuführen ist. Da der Grobkornbereich keine Konzentrationsänderungen aufweist, müßte sich die Umwandlung des Titanoxids nur auf den Feinkornbereich beschränken; diese rein spekulative Betrachtungsweise sollte allerdings bei der Interpretation der Ergebnisse in Betracht gezogen werden.

#### 5.8.3.3 In HTR-Testhelium ausgelagertes Masrock

Die ausgelagerten Masrock-Proben zeigen keine Dimensionsänderung, sowie einen Gewichtsverlust von etwa 1 ‰. Ein Vergleich zwischen einer ausgelagerten und einer nicht ausgelagerten Probe zeigt (vgl. Abb. 58), daß die groben Körner nach der Auslagerung fast schwarz erscheinen und sich daher besser vom Feinkornbereich abheben.

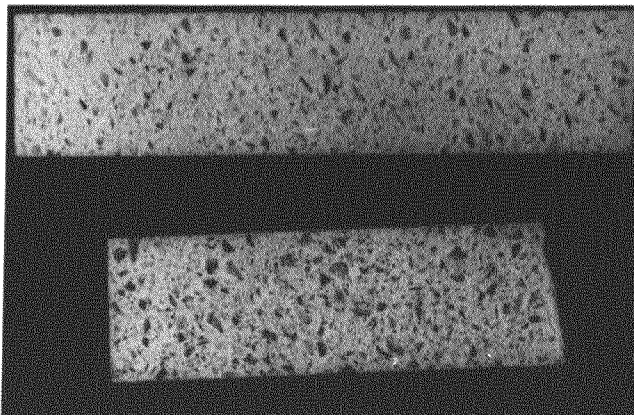


Abb. 58:

Vergleich einer 1330 h in HTR-Testhelium (unten) ausgelagerten Masrock-Probe mit einer nicht ausgelagerten Masrock-Probe (oben)

Eine größere Porosität der einzelnen Kornbereiche kann nach der Auslagerung nicht festgestellt werden.

Die Nachuntersuchungen der ausgelagerten Masrock-Proben zeigen nur für das Oxid  $B_2O_3$  eine signifikante Konzentrationsänderung (vgl. Abb. 59).

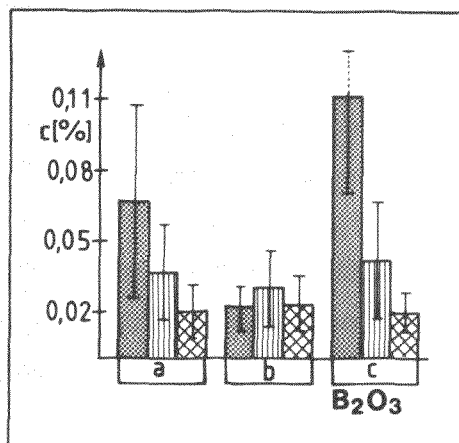


Abb. 59:

Konzentration des Oxids  $B_2O_3$  vor und nach der Auslagerung in HTR-Testhelium

- [a] mittlere Gesamtkonzentration
- [b] mittlere Konzentration im Grobkorn
- [c] mittlere Konzentration im Feinkorn
- [ ] Oberflächenanalyse vor Auslagerung
- [ ] Oberflächenanalyse nach Auslagerung
- [ ] Analyse der Probenmitte nach Auslagerung
- [ ] relative Standardabweichung der Konzentrationen

- Mittelwerte aus jeweils 70 Einzelmessungen -

Aus Abb. 59 ist zu erkennen, daß sich die Konzentration von  $B_2O_3$  im Grobkorn nicht ändert; im Feinkorn zeigt sich dagegen eine Konzentrationsabnahme, die an der Oberfläche stärker als im Probeninnern ist. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgefälle vom Probeninnern zur Probenoberfläche, so daß in diesem Fall eine Diffusion nach dem Fick'schen Gesetz möglich ist. Diese Diffusion könnte durch ein niedrig schmelzendes quasi zähflüssiges Eutektikum enorm beschleunigt werden. Die niedrigste Schmelztemperatur einer  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ -Verbindung liegt bei  $1035^{\circ}C$ ; postuliert man eine Verbindung der Form  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ , so könnte die starke Diffusion des  $B_2O_3$  mit Hilfe eines solchen Eutektikums erklärt werden.

Die in Abb. 59 gezeigte Diffusion von  $B_2O_3$  im Feinkornbereich impliziert allerdings einen Wegtransport des Oxids von der Oberfläche. Aufgrund des niedrigen Sauerstoffpartialdruckes wird ein Abdampfen von  $B_2O_3$  nicht angenommen, so daß der Verbleib von  $B_2O_3$  nicht geklärt ist.

$Al_2O_3$  und  $MgO$  zeigen nach der Auslagerung keinerlei Änderungen in ihren Konzentrationswerten; die restlichen Oxide  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  und  $TiO_2$  zeigen innerhalb der Streubreite der Meßwerte ebenfalls keine Konzentrationsänderungen nach der Auslagerung.

Betrachtet man bei den drei letztgenannten Oxiden nur die Konzentrationsmittelwerte unter Nichtberücksichtigung der Standardabweichungen, so zeigt sich eine leichte Konzentrationsabnahme im Feinkornbereich und eine Zunahme um den gleichen Betrag im Grobkornbereich. Eine Aufnahme von Verunreinigungs-oxiden im Grobkorn könnte eine Erklärung für die Dunkelfärbung der reinen  $\text{SiO}_2$ -Körner sein. Die genannten hohen Standardabweichungen lassen diese Aussage allerdings als nicht relevant erscheinen.

#### 5.8.3.4 In HTR-Testhelium ausgelagerte feinemullitische Keramiken

Die 10 feinemullitischen Werkstoffe wurden nur am Rande in das Auslagerungsprogramm mitaufgenommen, so daß für diese Keramiken weder optimierte Analysebedingungen, noch Eichkurven existieren.

Als Analysebedingungen wurden die für den Werkstoff Durital M70 optimierten Parameter gewählt, die während der Analysen vor und nach der Auslagerung für alle 10 Werkstoffproben konstant gehalten wurden. Aufgrund des Fehlens von Eichkurven konnten alle Analysen nur qualitativ durchgeführt werden.

Alle zehn Mullitproben zeigen nach der Auslagerung keine Dimensionsänderungen, sowie Gewichtsverluste zwischen 0,4 und 1,2 ‰, die als nicht wesentlich angesehen werden können.

Die vor der Auslagerung gelblich-glänzend erscheinenden Proben nehmen nach der Auslagerung eine matte Weißfärbung an.

Es hat sich gezeigt, daß die Linienintensitäten der analysierten Oxide ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nach der Auslagerung für alle Mullitproben geringer sind als vor der Auslagerung.

Aufgrund der unterschiedlichen Färbungen der Proben vor und nach der Auslagerung besteht die Möglichkeit einer schlechteren Anregung der entsprechenden Linien der Oxide nach Auslagerung. Da die Proben untereinander vor und nach der Auslagerung keinen optischen Unterschied aufweisen, müßte unter o.g. Annahme die relative Intensitätsänderung für alle Proben etwa gleich sein. Es hat sich gezeigt, daß die Intensitätsänderung einiger Oxide vom Herstellungsverfahren des Werkstoffs abhängig ist.

Aus diesem Grunde wird aus Tab. 9 ein Maß für die Homogenität der Werkstoffe abgeleitet. Die Homogenität eines jeden Werkstoffs soll mit zunehmender Mahlzeit, Sinterzeit und Sintertemperatur linear ansteigen. Das Produkt dieser drei Größen (aus praktischen Gründen durch 1000 dividiert) wird als Homogeni-

tät "H" des Werkstoffs bezeichnet (vgl. Tab. 24). Für den Werkstoff mit der Probenbezeichnung C1/J stehen nicht alle benötigten Angaben zur Verfügung, so daß die Homogenität nicht berechnet werden konnte (vgl. Tab. 9).

Werkstoff	W048	W083	W082	W087	W079	W044	W078	W075	W077
Homogenität "H"	25,2	24,8	12,4	12,4	6,2	3,15	3,1	3,1	1,55

Tab. 24: Homogenität "H" der feinkullitischen Werkstoffe als Produkt aus Sinterzeit, Mahlzeit und Sintertemperatur

Trägt man die relative Intensitätsabnahme -  $\Delta I$  (%) - über der Homogenität "H" auf, so ergeben sich für einige Oxide geringer werdende Intensitätsänderungen mit zunehmender Homogenität. In Abb. 60 ist dieser Sachverhalt für die Intensität der Zirkoniumlinie Zr-271,2 nm explizit dargestellt.

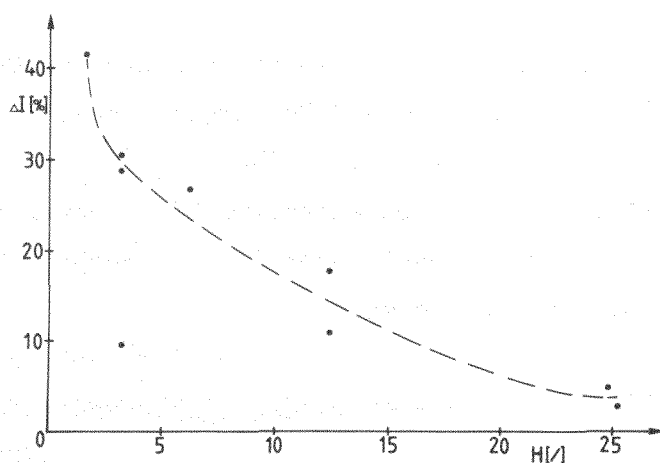


Abb. 60: Relative Intensitätsabnahme " $\Delta I$ " der Zirkoniumlinie Zr-271,2 nm über der Homogenität "H" der feinkullitischen Keramiken

Die Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgO}$  zeigen ein ähnliches Verhalten. Eine Interpretation dieser Ergebnisse soll an dieser Stelle nicht gegeben werden, da weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Mechanismen geplant sind.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSBETRACHTUNG

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein Verfahren mit Hilfe der Laser-Lokal-Emissionsspektralanalyse zu entwickeln, das die Analyse von Elementinhomogenitäten im Kornbereich keramischer Werkstoffe zuläßt. Hierzu mußten die variablen Parameter des gesamten apparativen Aufbaus dahingehend optimiert werden, daß bei möglichst geringer Materialverdampfung eine gute Nachweisbarkeit der Spektrallinien der relevanten Analyselemente gegeben war.

Die Optimierung der variablen Parameter hat gezeigt, daß das Laser-Lokal-Emissionsspektralanalyseverfahren für Untersuchungen feinkeramischer Werkstoffe im Kornbereich ungeeignet ist, da für eine gute Nachweisbarkeit der Spektrallinien Lasereinschußkrater von etwa 100 µm Durchmesser und Tiefe getätigt werden mußten.

Für die grobkeramischen Werkstoffe Durital E90, Durital M70 und Masrock, mit Korndurchmessern bis zu maximal 3 mm, erwies sich das Verfahren als geeignet. Die Parameter des Lasers wurden so gewählt, daß bei den drei Werkstoffen Lasereinschußkrater von etwa 100 µm Tiefe und Durchmesser realisiert werden konnten, wobei die verdampften Probenmengen, in Abhängigkeit von der Werkstoffdichte, Werte zwischen 0,5 und 0,7 µg annahmen. Mit einer entsprechenden Optimierung der Funkenstrecke und des peripheren Versuchsaufbaus konnten alle relevanten Spektrallinien nachgewiesen werden.

Für die Durchführung quantitativer Analysen wurden Eichkurven aufgestellt. Da für keramische Werkstoffe keine Eichstandards und keine Industrieproben abgestufter Konzentration existieren, wurden Eichmischungen aus spektralreinen Oxidpulvern in abgestufter Konzentration der Verunreinigungsoxide hergestellt. Es zeigte sich, daß die Wertepaare der Eichmischungen aus Intensität und Konzentration mit denen der festen Werkstoffproben in der Form korreliert werden können, so daß die Eichgeraden der Eichmischungen für die Werkstoffproben angewandt werden konnten. Diese Korrelation ergab sich für alle relevanten Oxide.

Das optimierte Analysenverfahren in Verbindung mit den Eichkurven, wurde in drei unterschiedlichen Problemkreisen zur quantitativen Analyse von Elementinhomogenitäten in Werkstoffen eingesetzt:

die grobkeramischen Werkstoffproben wurden an der Oberfläche im Grob- und Feinkornbereich auf inhomogene Elementverteilungen untersucht; die gleichen Proben wurden 1330 h in HTR-Testhelium ausgelagert und anschließend in gleicher Weise analysiert. Zusätzlich wurden die ausgelagerten Proben in der Mitte geschnitten und ebenfalls analysiert.

Weiterhin wurden gebrochene Proben der grobkeramischen Werkstoffe an der Bruchfläche auf Elementan- bzw. Elementabreicherungen untersucht.

Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Analysen seien hier kurz zusammengefaßt.

Die Oberflächenanalyse der nicht ausgelagerten Durital E90 Proben zeigte, daß der Grobkornbereich aus sehr reinem  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Mullit besteht und die Verunreinigungsoxide im Feinkorn angereichert sind. Mikrosondenanalysen, die sich als hilfreiche Ergänzungen erwiesen, zeigten, daß der Feinkornbereich aus drei Fraktionen besteht (kleine Mullite, Korund und Binder), wobei die Verunreinigungen des Binders in den Korngrenzen des Feinkornbereichs anzutreffen sind.

Durital M70 besteht im Grobkornbereich aus Mullit und im Feinkornbereich aus Mullit und geringen Mengen an Binderton. Aufgrund der Verunreinigungen im Mullit, sind diese in beiden Kornbereichen etwa gleich verteilt.

Die Analysen des Masrock zeigten im Grobkorn sehr reine  $\text{SiO}_2$ -Körner, in denen vereinzelt  $\text{TiO}_2$  mit stark inhomogener Verteilung auftreten kann. Im Feinkornbereich wurden die Verunreinigungsoxide nachgewiesen, wobei im besonderen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inhomogen verteilt sind.

Untersuchungen an Bruchflächen zeigten für E90 eine Abreicherung von  $\text{MgO}$  und  $\text{CaO}$  und für M70 eine Anreicherung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgO}$ , sowohl im Grob- als auch im Feinkornbereich. Diese Unterschiede wurden auf den unterschiedlichen Rißverlauf in den Werkstoffen zurückgeführt; beim M70 verläuft der Riß durch den Binder im Feinkorn, beim E90 entlang der Korngrenzen der groben Körner und durch den Feinkornbereich. Die Festigkeit des Materials wird demnach durch die Einbindung der Körner in die Matrix und durch die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten im Werkstoff bestimmt. E90 zeigte aufgrund einer niedrigen Biegebruchfestigkeit und eines geringen E-Moduls schlechtere Festigkeitseigenschaften als M70. Für Masrock

wurden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -,  $\text{MgO}$ - und  $\text{TiO}_2$ -Anreicherungen an den Bruchflächen gefunden, so daß ein Rißverlauf vornehmlich durch den Feinkornbereich angenommen wurde, wobei die Festigkeit des Materials im wesentlichen von den Eigenschaften dieses Feinkornbereiches bestimmt wird.

Die Auslagerung der Werkstoffe in Testhelium zeigte für E90 eine Verarmung von  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ , die von der Oberfläche ausgehend, im Werkstoffinnern größer wurde. Diese Diffusion der Oxide wurde auf die Bildung niedrig schmelzender Eutektika zurückgeführt, die entlang der Korngrenzen des Feinkornbereichs an die Oberfläche diffundieren. Eine Verarmung dieser Oxide an der Oberfläche konnte nicht geklärt werden, da der niedrige Sauerstoffpartialdruck ein Abdampfen dieser Oxide nahezu ausschloß.

Durital M70 zeigte nach der Auslagerung eine Anreicherung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  an der Oberfläche, respektive eine Verarmung im Werkstoffinnern. Diese Anreicherung wurde auf eine Diffusion niedrig schmelzender Eutektika zurückgeführt. Weiterhin bestand die Möglichkeit, daß  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  an der Oberfläche in besser anregbare Oxide umgewandelt worden sind, so daß nur eine scheinbare Konzentrationserhöhung an der Oberfläche vorlag.

Beide Durital-Werkstoffe zeigten nach der Auslagerung an der Oberfläche Risse und Sprünge.

Für den Werkstoff Masrock ergab sich nach der Auslagerung eine starke Konzentrationsabnahme für  $\text{B}_2\text{O}_3$  im Feinkornbereich; der Verbleib dieses Oxids konnte nicht gänzlich geklärt werden. Aufgrund hoher Standardabweichungen der Konzentrationswerte konnten für die restlichen Oxide nur Vermutungen angestellt werden; es schien so, als würden einige Oxide von den reinen  $\text{SiO}_2$ -Körnern während der Auslagerung aufgenommen.

Vergleicht man die relativ kurze Auslagerungszeit von 1330 h mit einer Einsatzzeit von 30 - 40 Jahren im Reaktor, so erscheint zumindest Durital E90 anhand der erhaltenen Ergebnisse für einen Reaktoreinsatz als nicht geeignet. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen in Durital E90 sprechen ebenfalls gegen einen Reaktoreinsatz. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß sich die Mullite der Durital-Werkstoffe unter Temperaturbelastung in AS-Mullit umwandeln; unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Mullitphasen könnten dann schnell zu Spannungen und Rissen führen, die ein Versagen des Bauteils hervorrufen könnten.



Aus diesem Grunde erscheint Durital M70 für einen Reaktoreinsatz auch nur als bedingt geeignet.

Der Werkstoff Masrock erscheint aufgrund seiner geringen Veränderungen in Helium als der geeignetste. Als wesentliches Einsatzkriterium des Werkstoffs ist allerdings die Umwandlung von  $\text{SiO}_2$  zu Cristobalit zu sehen; eine Umwandlung zu Cristobalit würde das Versagen eines Bauteils bedeuten.

## LITERATUR

- 1) Larsen, B.M.; Schroeder, F.W.; Bauer, E.N. und Campbell, J.W.:  
Feuerfeste Baustoffe in SM-Öfen, Leipzig (1929)
- 2) Konopicky, K.:  
Stahl und Eisen, 74 (1954)
- 3) Chesters J.H.:  
Steelplant Refractories, Sheffield (1946)
- 4) Hove, J.E.; Riley, W.C.:  
Modern ceramics: Some principles and concepts J. Wiley & Sons,  
Inc. (1965)
- 5) Hove, J.E.; Riley, W.C.:  
Ceramics for advanced technologies J. Wiley & Sons, Inc. (1965)
- 6) Bedenik, D.:  
Gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren, Thiemig München (1972)
- 7) Nickel, H.:  
Vorlesung RWTH Aachen
- 8) Schulten, R.:  
Vorlesung RWTH Aachen
- 9) Nickel, H.; Balthesen, E.:  
a) Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1159 (1975)  
b) Kerntechnik 17 (1975), 205
- 10) Smid, D.:  
Reaktortechnik Bd. 2, G. Braun, Karlsruhe (1971)
- 11) EG-HTR-Entwicklungsgemeinschaft:  
Persönliche Mitteilung
- 12) Buresch, F.E.; Hoven, H.; Schulze, H.A.:  
Interner Bericht KFA-IRW-IB 5/79
- 13) Lundegardh, H.:  
Z. Phys. 66 (1930), 109
- 14) Schrön, W.; Rost, L.:  
Atom-Spektralanalyse, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie  
Leipzig (1969)
- 15) Maiman, T.H.:  
Stimulated optical radiation in ruby Nature (London) 187 (1960), 493
- 16) Kaiser, H:  
Z. Anal. Chem. 209 (1965) 1
- 17) Kaiser, H.:  
Spektrochim. Acta 3 (1947/1949), 40

- 18) Ehrlich, G.; Scholze, H.:  
Proc. XIV. Coll. Spectrosc. Internat., Debrecen (1967), 765
- 19) Kagawa, K.; Yokoi, S.:  
Application of the N<sub>2</sub> Laser to Laser Microprobe Spectrochemical  
Analysis University of Fukui, Osaka
- 20) Dimitrov, G.; Maximova, Ts.:  
Spectr. Lett. 14 (1981), 737
- 21) Dimitrov, G.; Nikolova, L. and Vassilev, Ya.:  
Microchim. Acta 1 (1979), 503
- 22) Smirnov, V.I.; Eremin, N.I.; Kel'ch, V.E.; OKrugin, V.M.;  
Sergieva, Nat.E.:  
Jenaer Rundschau 4 (1974), 240
- 23) Ohls, K.; Koch, K.H.; Becker, G.:  
Jenaer Rundschau 4 (1974), 245
- 24) Bieber, B.:  
Jenaer Rundschau 4 (1974), 248
- 25) Mohaupt, G.; Pätzmann, G.:  
Jenaer Rundschau 4 (1974), 252
- 26) Nickel, H.; Peuser, F.A.; Mazurkiewicz, M.; Dörge, W.:  
Jenaer Rundschau 5 (1979), 199
- 27) Schrön, W.:  
Z. Angew. Geol. 18 (1972), 350
- 28) Schroth, H.:  
Z. Anal. Chem. 253 (1971), 7
- 29) Schroth, H.:  
Z. Anal. Chem. 255 (1971), 257
- 30) Moritz, H.:  
Spektrochemische Betriebsanalyse, Enke-Verlag, Stuttgart (1956)
- 31) Strasheim, A.:  
Appl. Spectr. 15 (1961), 177
- 32) Kaiser, H.:  
Z. F. Erzbergb. und Metallhüttenw. 5 (1952), 138
- 33) Konopiky, K.; Dohr, H.; Krüger, G.; Routschka, G.:  
Forschungsbericht des Landes NRW, Nr. 1758
- 34) Peuser, F.A.; Mazurkiewicz, M.; Nickel, H.:  
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1439-RW (1977)
- 35) Whitehead, A.B.; Heady, H.H.:  
Appl. Spectrosc. 22 (1968), 7

- 36) Schüler, W.:  
Z. Werkstofftechn. 2 (1971), 25
- 37) Eremin, N.I.:  
Mineral. Mag. 40 (1975), 3/2
- 38) Ishizuka, T.:  
Anal. Chem. 45 (1973), 538
- 39) Höfling, O.:  
Physik, Dümmler Verlag, Bonn (1979)
- 40) Bröcker, B.:  
Atlas zur Atomphysik, DTV München (1976)
- 41) Lexikon der Physik, DTV München (1970)
- 42) Welz, B.:  
Atom-Absorptions-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim (1975)
- 43) Grimsehl  
Lehrbuch der Physik, Teubner-Verlag, Leipzig (1962)
- 44) SchpolSKI, E.W.:  
Atomphysik, Bd. I, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,  
Berlin (1972)
- 45) Lindner, H.:  
Physik für Ingenieure, Vieweg-Verlag (1966)
- 46) Finkelburg  
Einführung in die Atomphysik, Springer-Verlag, Berlin (1964)
- 47) Püschel, R.:  
Mikrochim. Acta 4 (1968), 784
- 48) Kaiser, H.; Specker, H.:  
Z. Anal. Chem. 149 (1956), 46
- 49) Bosch, K.:  
Elementare Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung,  
Vieweg-Verlag, Braunschweig (1976)
- 50) Dörge, K.; Klein, H.:  
Wahrscheinlichkeitsrechnung für Nichtmathematiker  
2. Auflage, Berlin (1947)
- 51) Fisher, R.A.:  
Statistical Methods for Research Workers Edingburgh/London (1950)
- 52) Doerffel, K.:  
Z. Anal. Chem. 185 (1962), 73
- 53) Kaiser, H.:  
Z. Anal. Chem. 149 (1958), 46

- 54) Kaiser, H.:  
Spectrochim. Acta 3 (1947), 159
- 55) Honerjäger-Sohm, M.; Kaiser, H.:  
Spectrochim. Acta 2 (1944), 396
- 56) Aristo-Respektra  
Gebrauchsanleitung für spektrochemische Analysen  
Dennert und Pape, Hamburg
- 57) Röss, D.:  
Laser, Lichtverstärker und Oszillatoren  
Technisch-Physikalische Sammlung  
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt /M. (1966)
- 58) Ballif, R.; Dibble, W.E.:  
Anschauliche Physik  
W. de. Gruyter Verlag, Berlin (1973)
- 59) Moenke, H.; Moenke, L.:  
Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse  
Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig (1968)
- 60) Halliday, D.; Resnick, R.:  
Physics Part 1, Part 2  
J. Wiley & Sons, New York 1978
- 61) Meyer-Arendt, R.:  
Laser + Elektro-Optik 2 (1980), 40
- 62) Klocke, H.:  
Spectrochim. Acta 24 B (1969), 263
- 63) Pahlitzsch, G.; Visser, A.:  
VDI-Z. 110 (1968), 1111
- 64) Ready, J.F.:  
Appl. Phys. Lett. 3 (1963), 11
- 65) Ready, J.F.:  
J. Appl. Phys. 36 (1965), 462
- 66) Piepmeier, E.H.:  
Diss. Univ. Illinois (1966)
- 67) Landau, H.G.:  
Q. Appl. Math. 8 (1950), 81
- 68) Knecht, W.L.:  
Appl. Phys. Lett. 6 (1965), 99
- 69) Langer, P.:  
ibid S. 499
- 70) Giori, F.:  
Appl. Phys. Lett. 3 (1963), 25

- 71) Bernal, E.:  
IEEE J. Quant. Electr. Vol. QE-2,  
No 9 (1966), 480
- 72) Honig, R.E.:  
Appl. Phys. Lett. 3 (1963), 8
- 73) Logothetis, E.M.; Hartmann, P.L.:  
Phys. Rev. 187 (1969), 460
- 74) Tomlinson, R.G.:  
Phys. Rev. Lett. 14 (1965), 489
- 75) Hugenschmidt, M.:  
Z. Angew. Phys. 30 (1971) 350
- 76) Jenoptik Jena GmbH:  
Druckschrift 32-G 372-1
- 77) Jenoptik Jena GmbH:  
Druckschrift W 32-360c-1
- 78) Mc Pherson Instrument Corporation  
Instruction Manuel, Acton, Massachusetts (USA)
- 79) Harders, F.; Kienow, S.:  
Feuerfestkunde, Springer-Verlag, Berlin 1960
- 80) Wolff, G.:  
Persönliche Mitteilung
- 81) Konopicky, K.; Patzak, I.; Dohr, H.:  
Untersuchungen zum Zweistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$   
Forschungsbericht des Landes NRW, Nr. 1551
- 82) Salmang; Scholze:  
Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik  
Springer-Verlag, Berlin 1968
- 83) Letort, Y.:  
Ber. Deutsch. Keram. Ges. 54, 1977, 203
- 84) Institut für Feuerfestkunde, Bonn,  
Persönliche Mitteilung
- 85) Osborn, E.F.; Muan, A.:  
Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems Jr.,  
Ceramik Foundation, 1960

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich.

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts für Reaktorwerkstoffe für die hilfreiche Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit.